

MARCELO GONÇALVES HÖNNICKE

**ÓPTICA DE RAIOS X APLICADA A IMAGENS E AO
ESTUDO DE DEFORMAÇÕES TERMO-ACÚSTICAS DE
MATERIAIS**

Tese apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de doutor,
pelo Programa de Pós-Graduação em
Física, do Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Cusatis

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo César
de Camargo

Curitiba

2006

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Ionilda e Ilário e à minha noiva Juliana*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cesar Cusatis (Física/UFPR) pela orientação, apoio, incentivo e liberdade para o desenvolvimento de todas as atividades do presente trabalho.

Ao Prof. Paulo César de Camargo pela co-orientação e pelo apoio e incentivo no desenvolvimento do presente trabalho.

Ao Prof. Irineu Mazzaro do departamento de física/UFPR pela inserção na óptica de raios-x.

Aos Profs. Luis Amilton Foerster, Mário Antônio Navarro-Silva (Zoologia/UFPR), Cláudio da Cunha (Farmacologia/UFPR), Carlos Silvado (HC/UFPR), Fontana (Farmácia/UFPR) e aos MScs. Daniela de Fátima Ferreira da Silva (IPEN/USP), Sandra (IF/USP) e Walmor Cardoso de Godoi (LACTEC/UFPR) pelas sugestões e preparações das amostras para os experimentos no ELETTRA.

Aos Profs. Marcos Gomes Eleutério da Luz (Física/UFPR), Ney Mattoso Pereira Filho (Física/UFPR) e Ivo Alexandre Hümmelgen (Física/UFPR) pelas valiosas sugestões apresentadas durante o exame de pré-defesa de doutorado.

Aos Profs. Aldo Felix Craievich (IF/USP), Igor Polikarpov (IF/USP - São Carlos), Evaldo Ribeiro (Física/UFPR) e Carlos Maurício Lepienski (Física/UFPR) pelas sugestões dadas para a redação final da tese.

Ao grupo de dispositivos ópticos orgânicos (GOOD/Física/UFPR), em especial o Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen, Dr. Rogério Valaski e Dr. Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho pela ajuda na evaporação dos contatos para o experimento de ultra-som.

Ao Prof. Dante Homero Mosca (Física/UFPR) pela disponibilização e empréstimo do gerador de sinais utilizado no experimento de ultra-som.

Ao Prof. Ney Pereira Mattoso Filho (Física/UFPR) e a Dr. Daniela Zanchet (LNLS/MCT) pelo empréstimo de padrões (grades utilizadas em microscopia eletrônica) para realização dos experimentos de radiografia por contraste de fase e microscopia de raios x.

Ao Prof. Edilson Sérgio Silveira (Física/UFPR) pelo auxílio nos experimentos de simulações de radiografia por contraste de fase utilizando luz visível.

À Prof. Regina M.Q. de Mello (Química/UFPR) pelo auxílio nas medidas de infravermelho no experimento do coeficiente de expansão térmica do diamante.

À Prof. Lucila Cescato (IFGW/UNICAMP) pelo empréstimo de uma grade micrométrica para uso de padrões no experimento de microscopia de raios x.

À colega e amiga Dr. Adriana Freire Lubambo e ao colega e amigo Dr. Edson Massayuki Kakuno pelo apoio e pela ajuda técnico/científica no decorrer do trabalho.

À minha noiva, mestranda Juliana Manica, pelo total apoio, ajuda e compreensão durante o todo tempo que estamos juntos.

Aos meus pais Ilário Hönnicke e Ionilda Gonçalves Hönnicke pelo grande apoio que sempre me foi dado no decorrer da minha vida e de minha formação acadêmica.

Ao CNPq/GD pela bolsa de estudos e taxa de bancada sem o qual muitas atividades desenvolvidas seriam impossíveis de serem realizadas.

Ao PRONEX/CNPq/Fundação Araucária pelo financiamento parcial do trabalho.

Ao LNLS/MCT pelo apoio financeiro para realização dos experimentos.

Ao ICTP/Elettra user's programme também pelo apoio financeiro para realização dos experimentos.

Ao técnico químico Ivono (Química/UFPR) pelo auxílio técnico.

Aos técnicos Douglas Sergey Domingues da Silva e Ilton Alexandre Guimarães (Oficina de apoio à pesquisa/Física/UFPR) pelo apoio na confecção de vários dos dispositivos mecânicos utilizados nos experimentos.

Ao bolsista técnico sênior Sr. Rubens Correa da Silva pelo auxílio nas atividades desenvolvidas.

Ao físico de linha Dr. Ginter Kellerman pela ajuda técnico/científica no planejamento execução dos experimentos no LNLS.

Aos Drs. Luigi Rigon e Ralf-Heindrik Menk e às Drs. Renata Longo e Fulvia Arfelli pela ajuda técnico/científica no planejamento e execução dos experimentos no Elettra.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XVII
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT	XIX
 1. INTRODUÇÃO	 1
 2. CAMPOS ACÚSTICOS EM CRISTAIS DIFRATANTES	 4
2.1 INTRODUÇÃO	4
2.2 CONCEITOS BÁSICOS	6
2.2.1 <i>Penetração dos raios x no silício</i>	6
2.2.2 <i>Frequência de ressonância</i>	10
2.3 ARRANJO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES	10
2.3 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	26
 3. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA DE MONOCRISTAIS UTILIZANDO RETRODIFRAÇÃO DE RAIOS X	 28
3.1 INTRODUÇÃO	28
3.2 ARRANJO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
3.3 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
 4. RADIOGRAFIA POR CONTRASTE DE FASE.....	 40
4.1 INTRODUÇÃO	40
4.2 ARRANJO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

4.2.1 Medidas no LORXI	43
4.2.2 Medidas no LNLS	45
4.2.3 Medidas no ELETTRA	62
4.3 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
5. AUTODETECÇÃO DA CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO EM UM DETECTOR CCD.	76
5.1 INTRODUÇÃO	76
5.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO DETECTOR CCD	78
5.3 IMAGEM DA AUTODETECÇÃO DA CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO	81
5.4 DETECTOR CCD COMO CRISTAL ANALISADOR EM UM ARRANJO ICA	84
5.5 ESTUDOS DE IMAGEM COM O CCD EM RETRODIFRAÇÃO	87
5.6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
6. MICROSCOPIA DE RAIOS X UTILIZANDO DIFRAÇÃO EM CRISTAIS ASSIMÉTRICOS	99
6.1 INTRODUÇÃO	99
6.2 ARRANJO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
6.2.1 Medidas no LORXI	102
6.2.1 Medidas no LNLS	107
6.3 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
APÊNDICE A - ALGUNS PARÂMETROS DA TEORIA DINÂMICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	114
A.1 INTRODUÇÃO	114
A.2 FATOR DE ATENUAÇÃO E FATOR DE EXTINÇÃO	115
A.2.1 Susceptibilidade elétrica	115

<i>A.2.1 Fator de atenuação</i>	<i>116</i>
<i>A.2.2 Parâmetros γ_0 e γ_h.....</i>	<i>117</i>
<i>A.2.3 Relação entre y e a variável angular η.....</i>	<i>118</i>
<i>A.2.4 Desenvolvimento e Parâmetros do Fator de Extinção</i>	<i>118</i>
A.3 REFLETIVIDADE EM CASO BRAGG PARA CRISTAL SEMI-INFINITO	121
A.4 OUTRAS EXPRESSÕES ÚTEIS PARA O CASO DE DIFRAÇÃO EM ÂNGULOS PRÓXIMOS E EXATAMENTE À $\pi/2$	123
<i>A.4.1 Expressão Geral para o parâmetro y</i>	<i>124</i>
<i>A.4.2 Largura dos Perfis de Difração (ou curvas de refletividade) para ângulos próximos à $\pi/2$.....</i>	<i>124</i>
<i>A.4.3 Lei de Bragg para $\theta_0 \approx \pi/2$.....</i>	<i>125</i>
APÊNDICE B - IMAGEM REALÇADA POR DIFRAÇÃO.....	126
APÊNDICE C - TRABALHOS REALIZADOS	127
C.1 ARTIGOS PUBLICADOS	127
C.2 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	128
C.3 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1: (a) Profundidade de extinção dos raios x durante a difração para o caso de um monocristal semi-infinito: Si (444) e 22 keV. (b) Perfil de difração para o mesmo caso, com a intensidade representada em unidades arbitrárias (u.a.). Ambos foram calculados utilizando a teoria dinâmica de difração de raios x em cristais perfeitos, considerando o feixe de raios x incidente, como uma onda plana e monocromática. (1-6) posições angulares distintas onde foram realizadas as medidas com resolução temporal no presente trabalho..... 9
- Fig. 2: Esquema do conjunto PZT+Si [111], representando os 1º, 2º e 3º harmônicos (n) (longitudinais). O transdutor PZT-5A foi acoplado ao monocristal de Si utilizando cola prata. 11
- Fig. 3: Representação esquemática do circuito eletrônico do sistema de aplicação do campo acústico no conjunto PZT+Si, sendo este último representado pelo retângulo tracejado. Z_i representa a impedância de saída do gerador. 12
- Fig. 4: Arranjo experimental não dispersivo utilizado para as medidas de campo acústico em cristais difratantes. Si(444) + PZT e 22keV ($\text{AgK}\alpha$), com ultra-som no modo pulsado. 13
- Fig. 5: Perfis de difração [Si (444) em 22 keV] realizados em três diferentes posições no monocristal de Si. (a), (b) e (c) correspondem as medidas realizadas nas posições A, B e C indicados na Fig. 4. (o) com aplicação do campo acústico (1,318MHz – 2º harmônico) e (•) sem aplicação do campo acústico. Círculos tracejados em vermelho mostram as regiões denominadas de “ombros” no texto. 14
- Fig. 6: Representação esquemática da aplicação do sinal do campo acústico no conjunto PZT+Si para o 2º harmônico (1,318MHz) e 3º harmônico (1,856MHz), respectivamente. 15
- Fig. 7: Representação esquemática da curvatura da superfície no monocristal de Si provocada pela variação (aumento) de temperatura (linha contínua) e pelas oscilações do campo acústico (linha tracejada). Em vermelho estão indicadas como ocorrem as medidas para os diferentes pontos (A, B e C) no cristal. O ângulo de difração (θ_0) é o mesmo; contudo, os ângulos medidos são diferentes devido à curvatura da superfície. 17
- Fig. 8: Diagrama de blocos mostrando o esquema da detecção estroboscópica de difração de raios x com dependência da fase do campo acústico aplicado. 20
- Fig. 9: Medidas de difração de raios x com resolução temporal e campo acústico pulsado aplicado no monocristal de Si (444). Sequências de medidas obtidas na ressonância de 1,856MHz (3º harmônico). Três posições distintas indicadas: Em cada posição [(a) A, (b) B e (c) C, Fig. 4] foram obtidas medidas em posições angulares distintas (1-6) no perfil de difração, conforme indicado aqui e na Fig. 1. 21

- Fig. 10: Medidas de difração de raios x com resolução temporal e campo acústico pulsado aplicado no monocristal de Si (444). Sequências de medidas obtidas na ressonância de 1,318MHz (2º harmônico). Em cada posição [(a) B e (b) C na Fig. 4] foram obtidas medidas em posições angulares distintas no perfil de difração (1-6), conforme indicado aqui e na Fig. 1. 22
- Fig. 11: Representação esquemática das medidas para determinação da profundidade de acesso de cada medida, dependendo da posição angular no perfil de difração. A fenda é colocada nas posições (1), (2) e (3) para diferentes medidas com resolução temporal. Estas posições correspondem às máximas intensidades encontradas no máximo do perfil de difração (posição 4 na Fig. 1), no flanco esquerdo (posição 3 na Fig. 1) e no flanco direito (posições 5 na Fig. 1). 24
- Fig. 12: Arranjo experimental para obtenção do coeficiente de expansão térmica (α) do monocristal de diamante [110], utilizando retrodifração de raios x, na estação XRD2 do LNLS. 33
- Fig. 13: Medidas de retrodifração do diamante para a faixa de temperatura de 10 K à 250 K. Onde se lê ξ pode-se ler também θ_0 34
- Fig. 14: (a) Perfis medidos de retrodifração do feixe difratado no sentido de incidência (feixe o) e do feixe retrodifratado (feixe h) do monocristal de diamante (440). Ambos foram obtidos no plano de espalhamento vertical (varredura β) em um ângulo de difração $\theta_0 = 89.5^\circ$ para uma temperatura de 42 K. (b) Perfis intrínsecos calculados, pela teoria dinâmica de difração de raios x (apêndice A), do feixe o e do feixe h para o monocristal de diamante, utilizando o programa XOP (del Rio & Dejus, 2000). 35
- Fig. 15: Metodologia utilizada para encontrar o coeficiente de expansão térmica (α) em retrodifração sem a necessidade da determinação do valor preciso do parâmetro de rede. 37
- Fig. 16: Coeficiente de expansão térmica (α) obtido no presente trabalho (Giles *et al.*, 2005) comparado com outros resultados encontrados na literatura. Os valores encontrados aqui, utilizando o método diferencial e a detecção, em retrodifração, do feixe difratado na direção e sentido de incidência (feixe o) estão compatíveis com os outros valores encontrados na literatura. 38
- Fig. 17: (a) Montagem utilizando fonte convencional (LORXI) em 8 keV; (b) Perfil de difração indicando a posição angular onde as imagens (d), (e), (g) e (h) foram obtidas. (c) Radiografia por contraste de atenuação (RC) de uma folha de árvore (*Prunus domestica*); (d-e) Imagens por contraste de fase utilizando um cristal analisador (ICA's) da mesma folha em duas posições angulares distintas do perfil de difração. (f) RC de uma régua de polietileno com trinca; (g-h) ICA's da mesma régua em duas posições angulares distintas do perfil de difração, onde se observa a trinca com contraste invertido. Tempos de exposição: 20 minutos (Hönnicke *et al.*, 2002b). 44

- Fig. 18: (a) Montagem utilizando fonte convencional (LORXI) em 17 keV: (b) Perfil de difração indicando a posição angular onde as imagens (d), (e) e (g) foram obtidas. (c) RC de um peixe de aquário; (d-e) ICA's do mesmo peixe em duas posições angulares distintas do perfil de difração do cristal analisador; (f) RC de uma abelha e (g) ICA da mesma abelha no máximo do perfil de difração. Tempos de exposição variando de 20 minutos à 2 h. 45
- Fig. 19: Esquema da montagem experimental utilizada para obtenção de imagens por contraste de fase utilizando cristal analisador (ICA's) na estação experimental XRD2 do LNLS. As energias dos fótons de raios x utilizados foram de 8 keV [Si(333) - primeira montagem] e 10,7 keV [Si(444) - segunda montagem]. 46
- Fig. 20: (a,b,c) ICA's de uma folha de árvore em diferentes posições angulares (a,b,c) do perfil de difração (Fig. 21). A região indicada (com flechas) mostra a mudança de contraste para diferentes posições angulares. Tempo de exposição: 2 a 6 minutos. 47
- Fig. 21: Perfil de difração para o arranjo não dispersivo Si(333) em 8 keV. (1) Com amostra e, (2) sem amostra. As diferentes posições angulares onde as imagens da Fig. 20 e 22 foram obtidas (a,b,c,d) são indicadas na figura. Nota-se um alargamento no perfil de difração com amostra decorrente do espalhamento dos raios x (refração e espalhamento a ultrabaixo ângulo) ao interagir com a mesma. 47
- Fig. 22: Imagem de um tumor de útero. (a) Fotografia da amostra indicando a região selecionada para realização das imagens com raios x. (b) RC utilizando uma fonte convencional. (c) ICA obtida no flanco do perfil de difração (50% da intensidade máxima), em ângulos menores [posição (d) Fig. 21] onde se nota que a região tumerosa (indicada por flechas, nas Figs. 22b e 22c) apresenta muito mais detalhes do que a radiografia convencional. 48
- Fig. 23: ICA's obtidas no flanco do perfil de difração (ângulos maiores) de cristalinos de cachorro [10,7keV, Si(444)]. (a) Cristalino sadio, onde as estruturas concêntricas do tipo "casca de cebola" são indicadas com flechas. (b) Cristalino com catarata mostrando a completa ausência dessas estruturas. 49
- Fig. 24: Montagem experimental utilizando dois cristais monolíticos do tipo "channel-cut" para realização de ICA's e de radiografias por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM) em 10 keV, na estação XRD2 do LNLS. Os transladores para amostra e detector são acoplados e a faixa de translação total era de 25 mm. 50
- Fig. 25: Perfil de difração do cristal analisador "channel-cut" Si(333) em 10 keV, mostrando as posições angulares (1-5) onde as imagens foram adquiridas. 51
- Fig. 26: Imagens dos discos de polipropileno imersos em parafina. (a) Radiografia por contraste de atenuação (RC) (anodo de Cu, 10 kV x 2,5 mA) e (b) ICA obtida no flanco do perfil de difração (posição 4, Fig. 25) onde as bordas dos discos de polipropileno aparecem bem definidas. 52

- Fig. 27: (a) Radiografia por contraste de atenuação (RC) utilizando fonte convencional (anodo de Cu – 10 kV x 2,5 mA) e (b) Radiografia por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM) (10 keV) de um tubo de polipropileno. (c) e (d) são os perfis medidos (o), e calculados (-), das seções transversais das imagens (a) e (b), respectivamente..... 54
- Fig. 28: ICA's e imagens realçadas por difração (IRD's) do tubo de polipropileno. (a) e (b) ICA's obtidas no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 25) e a 10% do máximo (posição 5, Fig. 25). (c) imagem por contraste de refração e (d) imagem por contraste de absorção aparente obtidas pelo algoritmo de IRD..... 56
- Fig. 29: Perfis medidos (o) e calculados (-) das seções transversais das imagens da Fig. 28. (a) e (b) Seções transversais das ICA's obtidas nas posições 3 e 5 do perfil de difração da Fig. 25. (c) e (d) Seções transversais das IRD's..... 58
- Fig. 30: ICA do tubo de polipropileno colocado na posição vertical mostrando que a ICA não é sensível no plano horizontal de espalhamento. Contudo, efeitos de realce de borda podem ser vistos como indicado por flechas no perfil da seção transversal da imagem mostrado em (b) e representado por círculos abertos. Isso não era esperado teoricamente, como mostrado pelo perfil calculado da seção transversal da imagem (representado por linha contínua). 60
- Fig. 31: Esquema da montagem experimental realizada na estação experimental SYRMEP do ELETTRA para obtenção de ICA's em mais altas energias (17,4 keV). 63
- Fig. 32: Radiografias por contraste de fase do mosquito *Aedes aegypti*. (a) Imagem pelo método da propagação no regime de detecção de bordas; (b) ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3 na Fig. 34). Detalhes: (1) cabeça, (2) escutelo, (3) haltere, (4) fêmur e (5) proboscides. 64
- Fig. 33: (a) Imagem pelo método da propagação no regime de detecção de bordas da metade inferior de uma aranha marrom (*Loxosceles gaucho*). (b) ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34) da metade superior da mesma aranha. (i) 3ª perna, (ii) 4ª perna, (iii) parte da 2ª perna (iv) 1ª perna e (v) encefalotórax..... 64
- Fig. 34: Perfil de difração do cristal analisador Si(220) (Fig. 31) em 17,4 keV com a indicação das posições angulares (1-5) onde as imagens foram obtidas. 65
- Fig. 35: Imagens da metade de baixo do tubo de polipropileno. (a) Radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (b-d) ICA's obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração [posições (3, 2 e 4) na Fig. 34]; (e, f) imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de refração, obtidas usando o algoritmo IRD. Os detalhes indicados com as flechas são: (i) a parede do tubo, (ii) dentro do tubo e (iii) fora do tubo..... 66

- Fig. 36: Perfis medidos (círculos) e simulados (linhas) das seções transversais das imagens da Fig. 35. (a) Radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (b-d) ICA's em diferentes posições angulares do perfil de difração (posições 3, 2 e 4 na Fig. 34); (e, f) imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de refração, obtidos com o algoritmo IRD. 67
- Fig. 37: (a-d) ICA's do percevejo obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração (1-4, na Fig. 34, respectivamente). Contrastes provenientes dos diferentes tipos de espalhamento podem ser vistos nas imagens obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração. (e, f) Imagens por contraste de absorção aparente e refração obtidas com o procedimento IRD. Na anatomia: (1) cabeça, (2) carapaça; (3) antena, (4) fêmur (parte interna) e (5) tíbia. 68
- Fig. 38: Imagem ampliada ("zoom") da Fig. 37d. O estilete (1), que é uma parte interna, é mostrado em (a). Outros detalhes como os pêlos (2) e a pinça (3) são indicados em (b). 69
- Fig. 39: Imagens dos ovos de percevejo. (a) RSM; (b-f) ICA's obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração (1-5 respectivamente, na Fig. 34); (g e h) imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de refração obtidas com o procedimento IRD. 70
- Fig. 40: Detalhes ampliados dos ovos de percevejo da Fig. 39d. Os detalhes, indicados com as flechas, mostram os parasitas dentro dos ovos. Isto não pode ser visualizado com a radiografia convencional com luz síncrotron monocromatizada (RSM) e muito menos com outra técnica não destrutiva. 71
- Fig. 41: ICA dos ovos de mariposa parasitados obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34). Os detalhes, indicados com as flechas, mostram os parasitas dentro do ovo. Isto não é possível de ser visualizado com a radiografia convencional com radiação síncrotron monocromatizada (RSM), muito menos com outra técnica não destrutiva. 71
- Fig. 42: Imagens do tecido de cérebro de boi. (a) Radiografia convencional com radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (b) ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34); (c e d) imagem por contraste de refração (IR) e imagem por contraste de absorção aparente (IAA) obtidas com o procedimento matemático de IRD. (i) e (ii) são o sulcus e gyrus, respectivamente. 72
- Fig. 43: Montagem experimental, no arranjo não dispersivo (+,-), para as medidas de perfis de difração e das imagens da autodetecção da difração através do perfil anti- h 79
- Fig. 44: Montagem experimental para a topografia do CCD em 5,4 keV. Arranjo dispersivo (+,+) (Dumond, 1937), utilizando um translador elástico para o primeiro monocromador Si(111) e fixando o CCD [Si(400)] sobre um dos eixos do difratômetro duplo eixo. 79
- Fig. 45: Topografia de reflexão (Tanner, 1976) do detector CCD utilizando a montagem da Fig. 44 com $\text{CrK}\alpha_1$ e filme Kodak M5 e tempo de exposição 54 h. H é o vetor da rede recíproca. 80

- Fig. 46: Imagens da autodetecção da condição de difração de raios x (indicadas com flechas) obtidas no monocristal detector CCD para diferentes posições angulares no perfil de difração e $\text{CuK}\alpha$ (8 keV). A imagem dupla aparece devido a estrutura da linha $\text{K}\alpha$ ($\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$). 81
- Fig. 47: Resultados da teoria dinâmica de difração de raios x para um feixe de onda plana e monocromática e para um monocristal de Si(400) semi-infinito. (a) e (c) Perfil de difração e profundidade de extinção para 8 keV ($\text{CuK}\alpha$). (b) e (d) Perfil de difração e profundidade de extinção para 7 keV ($\text{CoK}\alpha$) 83
- Fig. 48: Perfis anti h para (a) 8 keV ($\text{CuK}\alpha$) e (b) 7 keV ($\text{CoK}\alpha_1$). Estes perfis foram obtidos das imagens adquiridas com o CCD em diferentes posições angulares da condição de difração com uma área de 5×5 “pixels” ($112,5 \times 112,5 \mu\text{m}^2$). 84
- Fig. 49: Representação esquemática do arranjo ICA utilizando o CCD como detector e analisador simultaneamente. O feixe incidente foi pré-monocromatizado (7 keV) por um monocristal monolítico do tipo “channel-cut” [Ge (111)]. 85
- Fig. 50: ICA’s do fio de Cu ($150 \mu\text{m}$) obtida com o arranjo experimental da Fig. 49. As ICA’s foram obtidas para diferentes posições angulares (a-h) do perfil de difração do monocristal detector CCD. As flechas indicam as áreas onde ocorreu a difração. (áreas escuras). O formato do feixe é elíptico devido ao arranjo dispersivo (+,+) entre o monocristal Ge (111) e o monocristal Si(400), que limitam a divergência no plano de espalhamento horizontal. 86
- Fig. 51: Seção transversal das imagens (a-f) mostradas na Fig. 50. Estes perfis foram obtidos da área central das imagens com um tamanho de 20×10 “pixels” ($450 \times 225 \mu\text{m}^2$). A forma dos perfis são diferentes para diferentes posições angulares do perfil de difração do monocristal CCD. As regiões onde ocorre a difração são indicadas por flechas. Uma análise quantitativa das imagens é um pouco difícil pelo fato que diferentes áreas do CCD difratam em diferentes ângulos de difração. 87
- Fig. 52: Arranjo experimental dispersivo (+,+) para realização de ICA’s em retrodifração na estação experimental XRD2 do LNLS. O monocristal detector CCD [Si(800)] é usado simultaneamente como analisador e detector em 9,14 keV 88
- Fig. 53: ICA’s em retrodifração das duas fibras de poliamida de espessura $300 \mu\text{m}$ (i). As ICA’s foram adquiridas pelo monocristal detector CCD [Si(800)] utilizado como cristal analisador e detector, em três posições angulares distintas no perfil de difração. As regiões selecionadas, com círculos tracejados, mostram as diferenças mais significativas. 90
- Fig. 54: ICA’s em retrodifração das duas fibras de poliamida (i) de espessura $300 \mu\text{m}$. As mesmas foram adquiridas a partir do filme (Fig. 52) depois da difração pelo CCD. Estas imagens foram adquiridas simultaneamente com as imagens da Fig. 53. (ii) Estrutura proveniente das tensões ao redor dos “pixels”. 90

- Fig. 55: Arranjo experimental não dispersivo (+,-) para realização de ICA's em retrodifração na estação experimental XRD2 do LNLS. O monocristal detector CCD [Si(800)] é usado, simultaneamente, como analisador e detector em 9,132 keV. 91
- Fig. 56: Imagens da fibra ótica com diâmetro de 120 μm . (a-c) ICA's obtidas com o monocristal detector CCD, em retrodifração e em diferentes posições angulares no perfil de difração; (d) imagem pelo método da propagação; (e) radiografia por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM)..... 92
- Fig. 57: Perfis das seções transversais das áreas selecionadas (*i-viii*) das imagens da Fig. 56. Diferenças sutis nos perfis foram encontradas como indicado por flechas..... 93
- Fig. 58: Imagens da fibra de poliamida com 350 μm de diâmetro. (a-c) ICA's em retrodifração obtidas com o CCD sendo detector e analisador para diferentes posições angulares no perfil de difração; (d) radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (e) imagem pelo método da propagação; (f-h) IRD's: (f) imagem por contraste de refração, (g) imagem por contraste de espalhamento a ultrabaixo ângulo e (h) imagem por contraste de absorção aparente, obtidas com um arranjo ICA convencional..... 94
- Fig. 59: (a) Auto-retro-topografia e (b) retro-topografia do monocristal detector CCD [Si(800)]. (*i*) Efeitos de fase e (*ii*) estruturas provenientes das tensões ao redor dos "pixels"..... 96
- Fig. 60: Esquema do corte dos monocristais assimétricos Si(333). O ângulo entre planos (-111) e (001) é igual 54,7°. O corte foi feito com um ângulo de 9,5° em relação ao plano (001). 103
- Fig. 61: Esquema experimental do microscópio de raios x por contraste de atenuação, utilizando difração em cristais assimétricos (magnificadores). Um pré-monocromador monolítico Si(111) do tipo "channel-cut" foi utilizado para selecionar a energia em 8 keV ($\text{CuK}\alpha$). 104
- Fig. 62: (a) Microscopia de raios x em 8 keV da fibra de vidro de 30 μm com magnificação de 25x (com apenas o primeiro cristal assimétrico). Tempo de exposição: 1 h. (b) Seção transversal da imagem da fibra apresentada em (a), mostrando, com círculos tracejados, efeitos de refração e reflexão total nas bordas da fibra. (c) Derivada da seção transversal da imagem, mostrando a largura (W) próxima a borda. Este valor (W), dividido pela magnificação (m) nos fornece a resolução espacial de 3 μm . (d) Microscopia de raios x em 8 keV da mesma fibra, com magnificação de 85x, utilizando a difração Si(333) no primeiro cristal assimétrico e a difração Si(422) no segundo cristal assimétrico. Tempo de exposição: 1 h. (e) seção transversal da imagem da fibra apresentada em (d), mostrando, com círculos tracejados, efeitos de refração e reflexão total nas bordas da fibra. (f) Derivada da seção transversal da imagem, mostrando a largura (W) próxima a borda. Este valor (W), dividido pela magnificação (m) nos fornece a resolução espacial de 2 μm 106

- Fig. 63: (a) Fibra de vidro de 30 μm (área limitada pelas linhas tracejadas) com magnificação de 625 vezes, com os dois magnificadores difratando os planos Si(333) em 8 keV. A imagem não é nítida, denunciando problemas de estabilidade do conjunto e da qualidade da superfície dos magnificadores. Tempo de exposição: 50 h, utilizando filme de alta resolução espacial (Kodak M5). 107
- Fig. 64: (a) Representação esquemática do microscópio por contraste de fase utilizando um cristal analisador, em 10,7 keV, na estação XRD2 do LNLS. (b) Perfil de difração do cristal analisador monolítico Si(333) ("channel-cut") mostrando as posições angulares onde as MICA's foram obtidas. 108
- Fig. 65: MICA's da fibra de poliamida de diâmetro 300 μm , obtida em duas posições angulares distintas no perfil de difração do cristal analisador para magnificação de 25x; (a) e (b) correspondendo as posições 1 e 3 na Fig. 64b, respectivamente. 109
- Fig. 66: MICA's da fibra de poliamida de diâmetro 90 μm , obtida em três posições angulares distintas no perfil de difração para magnificação de 25x; (a), (b) e (c) correspondendo as posições 1, 2 e 3 na Fig. 64b, respectivamente. 109
- Fig. 67: MICA da grade micrométrica obtida no máximo do perfil de difração (posição 2, na Fig. 64b), com magnificação de 25 x. 110
- Fig. 68: MICA's da fibra de poliamida de diâmetro 90 μm , obtida em três posições angulares distintas no perfil de difração para magnificação de 25x; (a),(b) e (c) correspondendo as posições 1, 2 e 3 na Fig. 64b, respectivamente. (d-e) Seções transversais das MICA's mostradas em (a-c), respectivamente. 111
- Fig. 69: Representação esquemática de um cristal em condição de difração, mostrando o ângulos de incidência e difratado em relação à normal à superfície (ψ_0 e ψ_h). Os mesmos são utilizados para determinação dos cossenos diretores (γ_0 e γ_h). θ_0 é o ângulo de difração. 117

LISTA DE TABELAS

- TABELA I: Valores relativos de intensidade integrada e de intensidade de pico obtidos a partir dos perfis de difração da Fig. 5 para diferentes posições no monocristal de Si. I_{ic} intensidade integrada com campo acústico aplicado, I_{isc} intensidade integrada sem campo acústico aplicado, I_{pc} intensidade de pico com campo acústico aplicado, I_{psc} intensidade de pico sem campo acústico aplicado..... 18
- TABELA II: Contraste (C), relação sinal ruído para a área (SNR_{area}), visibilidade das bordas dos objetos (V) e relação sinal ruído para as bordas (SNR_{bordas}) para a radiografia por contraste de atenuação (RC) utilizando fonte convencional e radiografia por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM). Os valores para V e SNR_{borda} foram obtidos a partir da borda superior do tubo nas Figs. 27a e 27b. 55
- TABELA III: Contraste para a área (C), relação sinal ruído para a área (SNR_{area}), visibilidade das bordas dos objetos (V) e relação sinal ruído para a borda (SNR_{borda}) das ICA's e IRD's. Os valores de V e SNR_{borda} foram obtidos da borda superior do tubo nas imagens. IAA e IR são a imagem por contraste de refração e imagem por contraste de absorção aparente, respectivamente..... 59

RESUMO

Estudos das propriedades físicas de materiais monocristalinos para o seu uso em monocromadores de fontes de raios x tornou-se relevante com o advento de novas fontes, como síncrotrons e lasers de raios x (“free electron laser”). Ainda, estudos e desenvolvimento da óptica de raios x vêm sendo realizados para realizar uma diversidade de experimentos, tentando utilizar toda a potencialidade dessas máquinas. Medidas estroboscópicas de difração de raios x em monocristais de Si em caso Bragg, com ondas acústicas longitudinais, são apresentadas aqui. Variações no parâmetro de rede, internas ao monocristal de Si, foram detectadas. Este efeito pode ser usado como chaveamento óptico para experimento de raios x com resolução temporal. Ainda, estudos do coeficiente de expansão térmica (α) em baixas temperaturas de um monocristal de diamante foram desenvolvidos, pela primeira vez, utilizando retrodifração de raios x (difração em ângulos de Bragg próximos de 90°) pela detecção do feixe difratado na direção e sentido do feixe de incidência (feixe *o*). Os resultados mostram que esta técnica pode ser utilizada para determinação do α em quaisquer monocristais perfeitos ou mosaicos. Por último, dispositivos monocromadores de raios x foram desenvolvidos e aplicados a sistemas para obtenção de imagens por raios x. Consolidamos um sistema de imagem por contraste de fase no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e no síncrotron italiano (ELETTRA) através da montagem e caracterização dos sistemas e de várias aplicações em sistemas biológicos. Dois novos sistemas de imagem por raios x foram desenvolvidos: o detector-analisador, em um sistema de imagem por contraste de fase utilizando um cristal analisador e a microscopia de raios x por contraste de fase, utilizando a difração em cristais assimétricos.

ABSTRACT

The knowledge of the physical properties of single crystals, which can be used as x-ray monochromators, became more important with the advent of the new x-ray sources, such as synchrotrons and free electron lasers. Also, studies and development of x-ray optics, to carry out different experiments to use the full potential of these machines, are being done. Measurements of stroboscopic x-ray diffraction in Si single crystals in Bragg case with longitudinal acoustic waves are shown here. Strains in the lattice parameter due to the longitudinal acoustic field in the bulk of Si were detected. This effect can be used as optical switch for time resolution x-rays experiments. Also the thermal expansion coefficient (α) at low temperatures of a diamond single crystal was determined, for the first time, using x-ray back-diffraction by detecting the diffracted o beam. The results show that this technique can be used as a standard method to obtain high precision values of α for single crystals and mosaic crystals. In addition, x-ray monochromators were also developed and applied for x-ray imaging systems. These systems were mounted at Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) and at the Italian synchrotron (ELETTRA). They were characterized and applied to biological systems. Two new x-ray imaging systems were also developed: the analyzer-detector, in an analyzer-based x-ray phase contrast imaging set-up and the hard x-ray phase contrast microscopy with magnification based on x-ray diffraction by asymmetrically-cut crystals.

1. Introdução

Com o advento de novas fontes de raios x como síncrotrons de lasers de raios x (“free electron laser”), experimentos que exigiam um grande tempo de coleta de dados utilizando fontes convencionais (difração de raios x para resolução de estruturas, espalhamento de raios x a baixo ângulo e absorção de raios x), e outros experimentos que exigiam boa qualidade de fonte (pequeno tamanho, baixa divergência e alto fluxo de fótons – baixa emitância e alta brilhância) com propriedades não encontradas em fontes de raios x convencionais (fonte pulsada com intervalo de pulsos de até fs, luz plano polarizada e/ou circularmente polarizada) tornaram-se factíveis. Contudo, para otimização do uso de toda a potencialidade dessas novas máquinas a óptica de raios x tornou-se uma ferramenta fundamental. Com o aparecimento dessas novas fontes que na sua maioria apresentam alta coerência todo o exaustivo esforço no estudo dos fundamentos, já feito na óptica do visível, ainda precisa ser feito no estudo da óptica de raios x. Além do mais, para seleccionar um feixe com as propriedades desejadas para cada novo experimento, é preciso desenvolver dispositivos ópticos (espelhos, monocromadores, lentes de raios x, grades de difração) que alcancem essas propriedades, levando em conta os problemas encontrados nessas novas máquinas, como por exemplo a alta densidade de fótons que provoca o aquecimento e até a “pulverização” dos elementos ópticos, no caso dos lasers de raios x. A proposta do presente trabalho é justamente estudar e desenvolver dispositivos monocromadores de raios x e, em seguida, utilizar estes dispositivos no desenvolvimento e aplicações de técnicas de imagens por raios x utilizando fontes convencionais e síncrotrons.

No desenvolvimento de dispositivos monocromadores para luz síncrotron apresentaremos estudos por difração de raios x em caso Bragg, de campos acústicos

longitudinais em monocristais de Si. Este dispositivo foi escolhido por apresentar algumas características bem interessantes, entre elas, a possibilidade de seu uso em chaveamento óptico de feixes de raios x em experimentos que exijam resolução temporal. Ainda, apresentaremos o estudo da expansão térmica em monocristais de diamante do tipo Ib. O diamante apresenta baixa absorção aos raios x, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. Isso o torna muito atraente para ser utilizado como monocromador de raios x em síncrotrons de 3^a geração, que apresentam pequeno tamanho de fonte, baixa divergência e alto fluxo de fótons (baixa emitância e alta brilhância). Contudo, o comportamento estrutural do diamante à baixa temperatura não é muito bem conhecido. Existe uma dúvida, se o diamante assim como Si, CdTe, Ge e GaAs, possui um coeficiente de expansão térmica negativo a baixas temperaturas. Nesta direção, mostraremos os resultados de expansão térmica, por nós obtidos, utilizando retrodifração de raios x em um monocristal de diamante do tipo Ib.

A etapa seguinte deste trabalho apresenta o uso de dispositivos monocromadores no desenvolvimento e em aplicações e técnicas de imagens por raios x em quatro fases:

- a) Desenvolvimento e otimização de técnicas de radiografia por contraste de fase utilizando a infra-estrutura do Laboratório de Óptica de Raios x e Instrumentação (LORXI/UFPR), seguido do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS/MCT) e do Sincrotrone Trieste (ELETTRA).
- b) Consolidação das técnicas, por nós estabelecidas, em aplicações biológicas.
- c) Utilização de um detector CCD, como detector e analisador, na técnica de radiografia por contraste de fase com cristal analisador, em ângulos de difração longes e próximos de 90° (retrodifração).

d) Utilização de difração de raios em monocristais assimétricos, a fim desenvolvermos um microscópio de raios x (unidimensional) por contraste de atenuação e/ou de fase, em energias de 8 keV (fontes convencionais) e 10,7 keV (LNLS), com resolução espacial teórica de 36 nm. Até onde sabemos, esta resolução não foi ainda alcançada com esta técnica, nesta faixa de energia. Esta técnica é uma ferramenta promissora para aplicações onde a microscopia eletrônica não pode ser empregada, como por exemplo, a investigação de amostras biológicas espessas.

Esses sub-temas, brevemente descritos nesta introdução geral, são divididos e apresentados nos cinco capítulos seguintes, começando com campos acústicos em cristais difratantes, seguido do coeficiente de expansão térmica de monocristais utilizando retrodifração de raios x, radiografia por contraste de fase, autodetecção da condição de difração em um detector CCD e, finalmente microscopia de raios x utilizando difração em cristais assimétricos. Cada capítulo contém uma introdução com revisão bibliográfica. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas capítulo a capítulo sendo, as referências descritas no final da tese. Os resultados apresentados aqui são decorrentes de um período de trabalho de quase quatro anos que envolveram alguns meses de medidas no LORXI, aproximadamente onze semanas de medidas no LNLS e três semanas de medidas no ELETTRA, gerando essa tese, a publicação de vários artigos em periódicos indexados e apresentações em conferências nacionais e internacionais (apêndice C).

2. Campos acústicos em cristais difratantes

2.1 Introdução

O uso de campos acústicos em monocristais em condição de difração, para nêutrons ou raios x, vem sendo explorado tanto no estudo dos fundamentos (Nosik & Kovalchuk, 1998), como no seu uso em uma variedade de aplicações, entre elas podemos citar: o desenvolvimento de novas instrumentações para o uso em óptica de raios x e nêutrons (Hauer & Burns, 1975; DeCamp *et al.*, 2001; Hock *et al.*, 1993), o estudo de transições de fase em monocristais (d'Almeida & Gupta, 2000; Kadau *et al.*, 2002) e o estudo de propriedades mecânicas de monocristais (Loveridge-Smith *et al.*, 2001; d'Almeida *et al.*, 2002).

A idéia teve seus primórdios no trabalho de Fox e Carr (Fox & Carr, 1931) onde foi verificado um aumento de intensidade no feixe difratado em um monocristal de quartzo (corte X e corte Y) com aplicação de campo acústico. Desde então, diferentes técnicas vêm sendo implementadas, baseadas no princípio de geração/aplicação de campos acústicos em monocristais. Basicamente três técnicas são utilizadas no estudo de campos acústicos com difração de raios x: ondas de choque (SW) (Johnson *et al.*, 1970; Loveridge-Smith *et al.*, 2001) ondas acústicas superficiais (SAW) (Richardson & Kino, 1969; Whatmore *et al.*, 1982) e ondas contínuas de ultra-som (CW) (Fox & Carr, 1931).

No caso das SAW o campo acústico é aplicado transversalmente (em relação ao sentido de propagação), em materiais piezelétricos [Quartzo, Niobato de Lítio ou PZT ($\text{Pb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{TiO}_3$)]. Em casos mais raros o material não precisa ser piezelétrico. Nestes casos é preciso acoplar o material a um transdutor externo (material piezelétrico). O estudo dos efeitos das SAW no material, geralmente, é feito com difração de raios x em caso Bragg (feixe h - geometria de reflexão). Para as SW o campo acústico é aplicado longitudinalmente

(em relação ao sentido de propagação) por pulsos de alta potência gerados por um feixe de laser sobre o material. Os estudos são realizados com difração de raios x em caso Laue (feixe h - geometria de transmissão) e/ou Bragg. No último caso (CW), um campo acústico contínuo é empregado. A vibração do campo acústico pode ser longitudinal ou transversal em relação ao sentido de propagação. O material não precisa ser piezelétrico. Neste último caso, assim como no caso das SAW, é preciso acoplar o material a um transdutor externo (material piezelétrico). Efeitos térmicos indesejáveis causados principalmente por atrito interno no transdutor podem ser minimizados, ou colocando o experimento dentro de uma cuba de água (Liss *et al.*, 1997), ou ligando e desligando o campo acústico (de Souza *et al.*, 2003). Os estudos e caracterizações são realizados para o caso de difração Laue ou Bragg.

Neste capítulo será mostrada a parte do trabalho desenvolvido no Laboratório de Óptica de Raios x e Instrumentação (LORXI) para explorar algumas peculiaridades e caracterizar, por difração de raios x em caso Bragg, variações do parâmetro de rede no interior de um monocristal de Silício (Si) devido a pulsos de ultra-som (campo acústico) longitudinais aplicados por um transdutor externo (PZT-5A). Este trabalho difere do trabalho anterior (de Souza *et al.*, 2003), onde foram detectadas, utilizando campo acústico longitudinal contínuo, somente variações angulares provenientes da curvatura da superfície do Si, sendo esta curvatura provocada pelas oscilações do campo acústico e por variações angulares da superfície e do parâmetro de rede do Si devido à variação térmica. Esta última é provocada, principalmente, pelo aquecimento do transdutor (atrito interno).

Como estaremos medindo deformações no parâmetro de rede que podem ser menores do que a deformação causada por impurezas, vazios ou discordâncias, é importante que se faça uso de um monocristal perfeito, como é o caso do Si.

Os seguintes tópicos serão abordados neste capítulo:

- a) Montagem e caracterização estrutural do conjunto transdutor mais monocristal de Si.
- b) Estudo da difração de raios x pelo monocristal de Si, medindo a intensidade difratada integrada no tempo com e sem o campo acústico aplicado.
- c) Medidas com resolução temporal (estroboscopia), onde a intensidade difratada pelo monocristal de Si é medida em função da fase do campo acústico aplicado.

2.2 Conceitos básicos

Para realização das medidas foi necessário montar um conjunto transdutor (Quartzo, PZT, Niobato de Lítio, etc.) + Si (“stack”). Para isso, foi preciso determinar, em função da frequência de ressonância do campo acústico aplicado e da energia dos raios x utilizados, a espessura adequada e o plano de difração do monocristal de Si e, a espessura do transdutor (no caso um PZT-5A). Isto foi feito em duas etapas. A primeira delas consiste em estudar a penetração dos raios x no Si para uma dada energia e um dado plano de difração, a fim de verificar a profundidade de alcance dos raios x e com isso determinar qual deveria ser sua espessura. Esta última é determinada de forma que os raios x atinjam a região de máxima deformação provocada pelo campo acústico. A segunda etapa foi estabelecer a frequência de ressonância do campo acústico (longitudinal) e a espessura do transdutor (PZT-5A) para o conjunto PZT+Si em função da espessura pré-determinada do Si.

2.2.1 Penetração dos raios x no silício

Para conhecermos a penetração dos raios x no Si durante a difração (profundidade de extinção) e fora da difração (profundidade de penetração) devemos recorrer à teoria dinâmica de difração de raios x, para o caso de cristais perfeitos e onda plana e monocromática, que

está brevemente detalhada no apêndice A. Primeiramente, devemos encontrar o valor da profundidade de penetração (I/σ) definida pela seguinte equação (Pinsker, 1978):

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\gamma_0}{\mu} \quad (1)$$

onde σ é o fator de atenuação, μ é o coeficiente de atenuação linear e γ_0 é o cosseno diretor do ângulo de incidência em relação à normal à superfície do cristal (Fig. 69, apêndice A).

Para avaliar a profundidade de extinção (I/σ_e), onde σ_e é o fator de extinção (que pode ser considerado como o coeficiente de atenuação durante a difração), devemos recorrer primeiramente à escala y . Essa escala é muito utilizada na teoria dinâmica de difração de raios x (Pinsker, 1978; Authier, 2001) para facilitar os cálculos do fator de extinção e da refletividade, que podem ficar em função de y ou em função de uma variável angular. A transformação da variável y para a variável angular $\eta = \theta_0 - \theta$ ou $\Delta\theta = \theta_0 - \theta$, encontra-se detalhada no apêndice A. Na nomenclatura adotada no presente trabalho, θ_0 é o ângulo de difração e θ é o ângulo de Bragg. O que se mede, na realidade, não é o ângulo de Bragg, mas o ângulo de difração (θ_0) que, geralmente, é um pouco maior do que o ângulo de Bragg (θ). Essa diferença angular existe devido a diferença do índice de refração do ar e do meio monocristalino utilizado. Em medidas onde o ângulo de difração (θ_0) não estiver representando o valor absoluto, o mesmo será representado por ω .

O intervalo angular onde ocorre a difração pode ser dividido em três regiões na escala y : $y > 1$ (I), $1 > y > -1$ (II) e $y < -1$ (III). Essa divisão é feita para facilitar os cálculos com números complexos e pelo fato das três regiões possuírem três características físicas distintas: na região I o máximo do campo de onda estacionário dentro do cristal, formado pelos feixes incidente (o) e difratado (h), está sobre os planos atômicos (máxima absorção). Na região II o campo de onda estacionário muda desta posição com o máximo sobre os planos atômicos (em

$y = 1$ – máxima absorção) para uma posição com o máximo entre os planos atômicos ($y = -1$ – mínima absorção). Na região III o máximo do campo de onda estacionário está entre os planos atômicos.

Dessa forma, o valor aproximado de $1/\sigma_e$ nas regiões I e III ($y < -1$ e $y > 1$) adjacentes à região do máximo de difração, é:

$$\frac{1}{\sigma_e^{I,III}} = \frac{\gamma_0}{\mu \left[\frac{y - \varepsilon}{\sqrt{y^2 - 1}} \right]} \quad (2)$$

onde ε é a constante dielétrica do material. Para a região II ($-1 < y < 1$), que é a região do máximo de difração, teremos:

$$\frac{1}{\sigma_e^{II}} = \frac{\gamma_0}{\mu \left[\frac{C|\chi_{hr}|}{|\chi_{0i}|} \sqrt{1 - y^2} \left(1 + \frac{b^2}{8(1 - y^2)} \right) \right]} \quad (3)$$

onde C é o fator de polarização [1 para polarização Σ (paralela aos planos de Bragg) e $\cos 2\theta$ para polarização π (perpendicular aos planos de Bragg)] e χ_{hr} é a parte real da susceptibilidade elétrica χ_h (obtida a partir do fator de estrutura da difração do plano utilizado) e χ_{0i} é a parte imaginária da susceptibilidade elétrica χ_0 . Todos os argumentos da expressão (2) e (3), assim como seu desenvolvimento, e também as expressões utilizadas para o cálculo de perfil de difração (perfis intrínsecos) estão apresentados no apêndice A. O gráfico da profundidade de extinção para $\text{AgK}\alpha$ (22 keV) e $\text{Si}(444)$ (Si orientado na direção [111] com os planos de difração 444) semi-infinito (isto é, com espessura infinita) é mostrado, em conjunto com o perfil de difração teórico (intrínseco) na Fig. 1. O plano de difração (444) foi escolhido por ser bem estreito (largura a meia altura teórica intrínseca de $1,3 \mu\text{rad}$) e, por este motivo, ter grande sensibilidade a variações do parâmetro de rede ($\Delta d/d$). A energia de 22 keV foi

escolhida devido a grande capacidade de penetração no Si. É importante notar que a profundidade de extinção varia na condição do máximo de difração ($-1 < y < 1$), de alguns micrometros a milhares de micrometros, tendo seu valor mínimo para $y = 0$. Para valores grandes do módulo de y , a profundidade de extinção ($1/\sigma_e$) tende ao valor da profundidade de penetração ($1/\sigma$). Baseados no gráfico da Fig. 1 escolhemos trabalhar com o Si de espessura 3,6 mm a fim de termos certeza que, em alguma posição angular do perfil de difração (por exemplo, as posições 1, 2 ou 3, na Fig. 1) estaríamos tendo acesso com o feixe de raios x a uma parte interna do monocristal de Si.

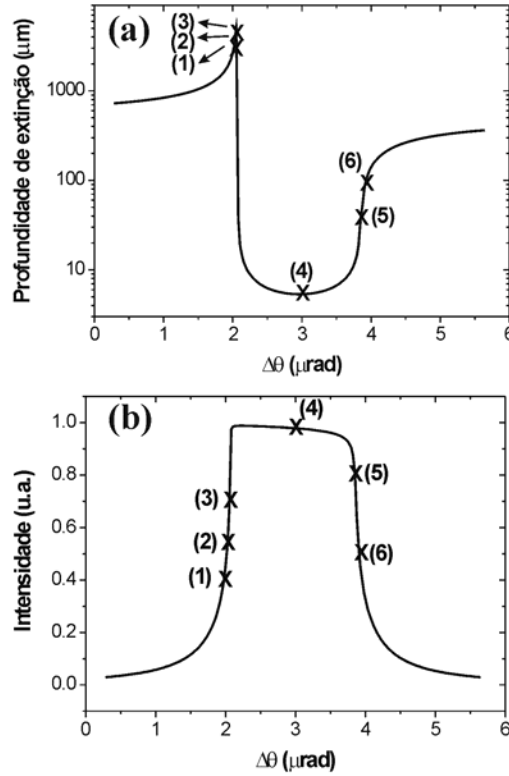


Fig. 1: (a) Profundidade de extinção dos raios x durante a difração para o caso de um monocristal semi-infinito: Si (444) e 22 keV. (b) Perfil de difração para o mesmo caso, com a intensidade representada em unidades arbitrárias (u.a.). Ambos foram calculados utilizando a teoria dinâmica de difração de raios x em cristais perfeitos, considerando o feixe de raios x incidente, como uma onda plana e monocromática. (1-6) posições angulares distintas onde foram realizadas as medidas com resolução temporal no presente trabalho.

2.2.2 Freqüência de ressonância

A segunda etapa foi determinar a freqüência de ressonância (f) (longitudinal) do conjunto PZT-5A + Si, a partir da velocidade do som (v) nos meios materiais (Si ou PZT-5A) e dos comprimentos das ondas acústicas estacionárias (λ) nos meios materiais (Si ou PZT-5A), a partir das seguintes relações:

$$v_{Si} = \lambda_{Si} \cdot f \quad (4)$$

$$v_{PZT} = \lambda_{PZT} \cdot f \quad (5)$$

Onde $v_{PZT-5A} = 3,97 \cdot 10^3$ m/s é a velocidade do som (longitudinal) no transdutor PZT-5A e $v_{Si} = 9,415 \cdot 10^3$ m/s é a velocidade do som no Si [111]. Para determinarmos os comprimentos de onda, utilizamos para o cálculo o segundo harmônico (longitudinal). Este foi escolhido pelo fato do nó do campo de onda acústico estacionário estar na junção entre o PZT e Si (Fig. 2), evitando os efeitos de interface e, conseqüentemente, simplificando os cálculos teóricos. Dessa forma, λ_{PZT} é metade da espessura do transdutor a ser utilizado e λ_{Si} é a metade da espessura do monocristal de Si a ser utilizado. Como definimos anteriormente a espessura do monocristal de Si (3,6mm), temos um comprimento de onda acústico de 1,8mm no Si. Utilizando a equação (4), com o valor de $v_{Si} = 9,415 \cdot 10^3$ m/s, chegamos a uma freqüência, para o segundo harmônico de $f = 1,320$ MHz. Como a freqüência é comum para Si e PZT-5A (freqüência de ressonância do conjunto), utilizando agora a equação (5) com $v_{PZT-5A} = 3,97 \cdot 10^3$ m/s encontramos a espessura de 1,5 mm para o transdutor PZT-5A.

2.3 Arranjo experimental, resultados e discussões

Primeiramente, utilizando um gerador de sinais HP3320B (contínuo) mediram-se as freqüências de ressonância (longitudinais) do conjunto PZT + Si (1º, 2º e 3º harmônicos) (Fig. 2) sendo estas iguais a 578 kHz, 1,318 MHz, 1,856MHz. O valor experimental da freqüência

do segundo harmônico está de acordo com o valor teórico da frequência prevista na seção anterior. O circuito que representa o conjunto PZT+Si e cabos pode ser esquematizado por um circuito RLC em corrente alternada (Halliday & Resnik, 1984) (Fig. 3), de tal forma que a ressonância é determinada pela medida da queda de potencial (V) no gerador, ou pelo aumento da corrente no resistor R_2 , sendo esta, medida pela diferença de potencial V_i . Para as medidas com ultra-som, também se torna necessário casar a impedância do circuito com a saída do gerador de sinais de forma a se obter uma máxima potência transmitida. A impedância é casada com um indutor variável (L_2) quando o sinal de corrente V_i e da tensão V no circuito estão em fase (Fig. 3).

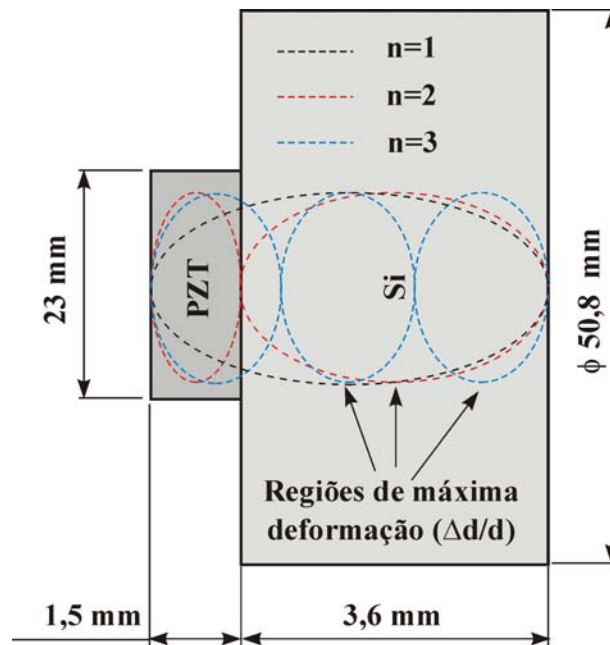


Fig. 2: Esquema do conjunto PZT+Si [111], representando os 1º, 2º e 3º harmônicos (n) (longitudinais). O transdutor PZT-5A foi acoplado ao monocristal de Si utilizando cola prata.

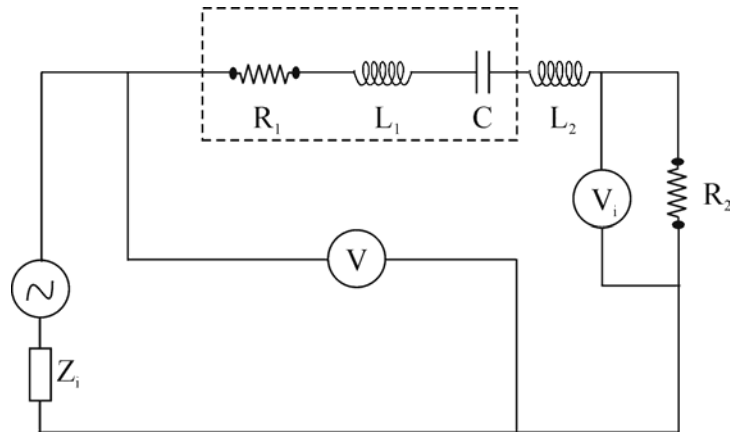


Fig. 3: Representação esquemática do circuito eletrônico do sistema de aplicação do campo acústico no conjunto PZT+Si, sendo este último representado pelo retângulo tracejado. Z_i representa a impedância de saída do gerador.

A etapa seguinte do trabalho foi caracterizar, por difração de raios x, o sistema PZT+Si. O arranjo experimental está esquematizado na Fig. 4. Um arranjo duplo cristal não dispersivo (+,-) (DuMond, 1937), isto é, sem resolução em energia, foi utilizado para caracterizar estruturalmente o conjunto. Tal arranjo (+,-) apresenta alta sensibilidade a variações do parâmetro de rede ($\Delta d/d$). Este arranjo foi montado sobre um difratômetro duplo eixo (Rodrigues *et al.*, 1987), similar ao construído por Hart (Hart, 1980) com resolução angular de 0,3 μ rad/ passo. No primeiro eixo do difratômetro foi colocado um monocristal de Si para difração dos planos 444 em 22 keV. No segundo eixo, completando o arranjo não dispersivo, foi colocado o dispositivo (PZT+Si) sobre um translador para tornar possível a medida de perfis de difração em diferentes posições no Si. A seção transversal do feixe utilizado foi de diâmetro 0,7 mm. Os perfis de difração obtidos em três diferentes posições na amostra (A, B e C na Fig. 4, correspondendo à -7,0 mm, centro e +7,0 mm), sem aplicação do campo acústico, são mostrados na Fig. 5. Claramente percebe-se que existe uma região da amostra (C = +7,0mm) que está com sua rede cristalina menos tensionada. Esta região não apresenta “ombros” acentuados nos perfis de difração, como no caso dos perfis obtidos nas regiões A e B, decorrentes da rede cristalina estar tensionada. Entretanto o perfil é ainda largo

(4,3 μrad) quando comparado ao perfil previsto teoricamente de 2,0 μrad (convolução entre dois perfis intrínsecos), denunciando que, mesmo nesta posição, o monocristal apresenta sua rede cristalina tensionada. Esta tensão, provocada principalmente pelo acoplamento do Si com o PZT, não pode ser evitada, mas pode ser interessante para avaliarmos o comportamento de um monocristal tensionado quando submetido a campos acústicos de baixa intensidade.

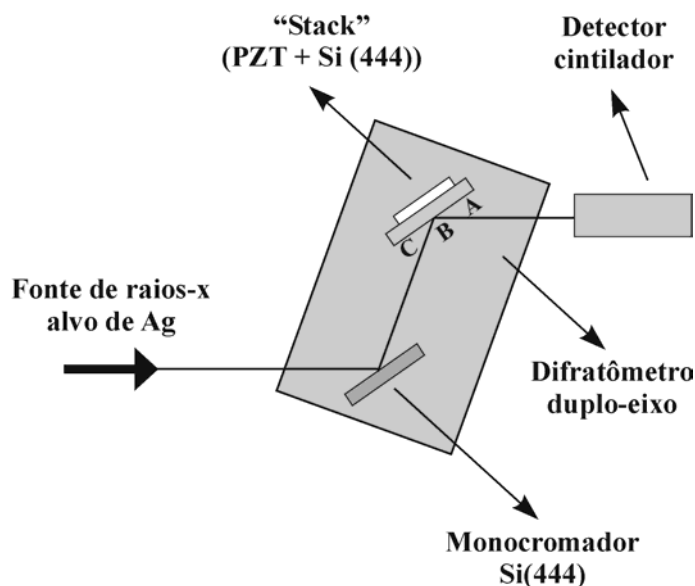


Fig. 4: Arranjo experimental não dispersivo utilizado para as medidas de campo acústico em cristais difratantes. Si(444) + PZT e 22keV ($\text{AgK}\alpha$), com ultra-som no modo pulsado.

Após esta caracterização prévia de todo o sistema, foi dado início às medidas com o campo acústico aplicado. Para isso foram utilizados pulsos de ultra-som oriundos do transdutor PZT alimentado por um gerador de sinais HP33120A (pulsado). Primeiramente foram feitas medidas sem resolução temporal, ou seja, ligou-se o campo acústico pulsado e foram obtidos perfis de difração. A frequência ideal de trabalho seria a do 1º harmônico devido às maiores amplitudes do campo, e conseqüentemente, maiores deformações no cristal de Si. Contudo, como comentado na seção anterior, como no 2º harmônico o nó da onda acústica estacionária está na interface os efeitos da interface (PZT e Si) são minimizados. Por esse motivo que utilizamos para as medidas as frequências do 2º harmônico que tem valor experimental de 1,318 MHz (harmônico). Contudo, medidas no 3º harmônico (1,856MHz)

também foram realizadas. As duas medidas com as diferentes frequências do campo acústico aplicadas foram realizadas com uma frequência de pulsos de 1282 Hz e cada pulso com 400 ciclos (Fig. 6). A medida foi realizada sempre após alguns minutos (de 5 a 10 minutos) de aplicação do campo acústico para estabilização dos gradientes térmicos do conjunto.

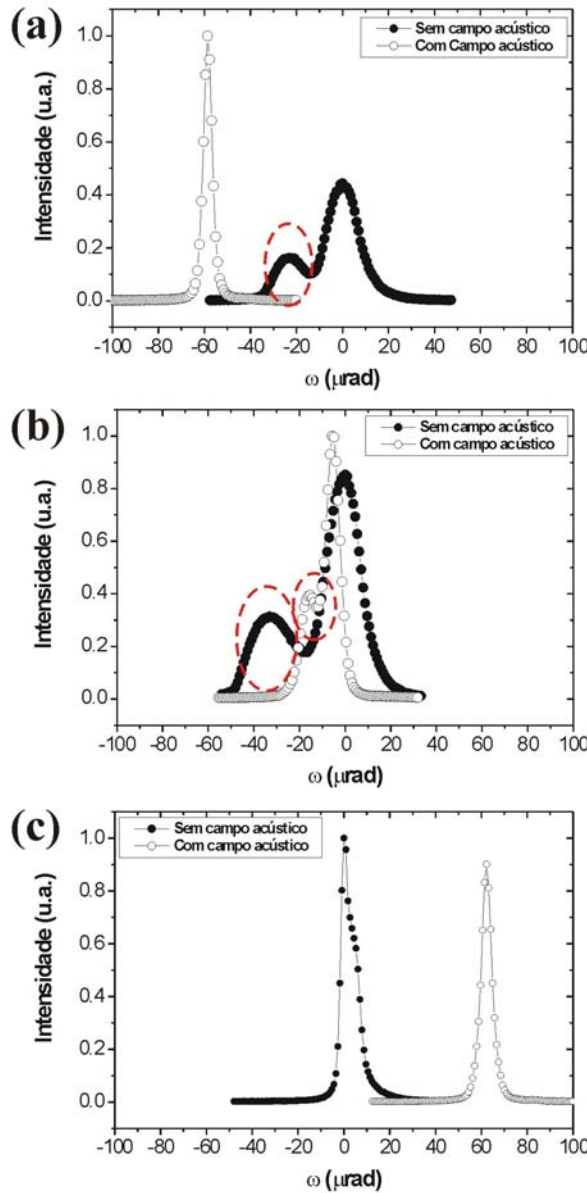


Fig. 5: Perfis de difração [Si (444) em 22 keV] realizados em três diferentes posições no monocristal de Si. (a), (b) e (c) correspondem as medidas realizadas nas posições A, B e C indicados na Fig. 4. (o) com aplicação do campo acústico (1,318MHz – 2º harmônico) e (●) sem aplicação do campo acústico. Círculos tracejados em vermelho mostram as regiões denominadas de “ombros” no texto.

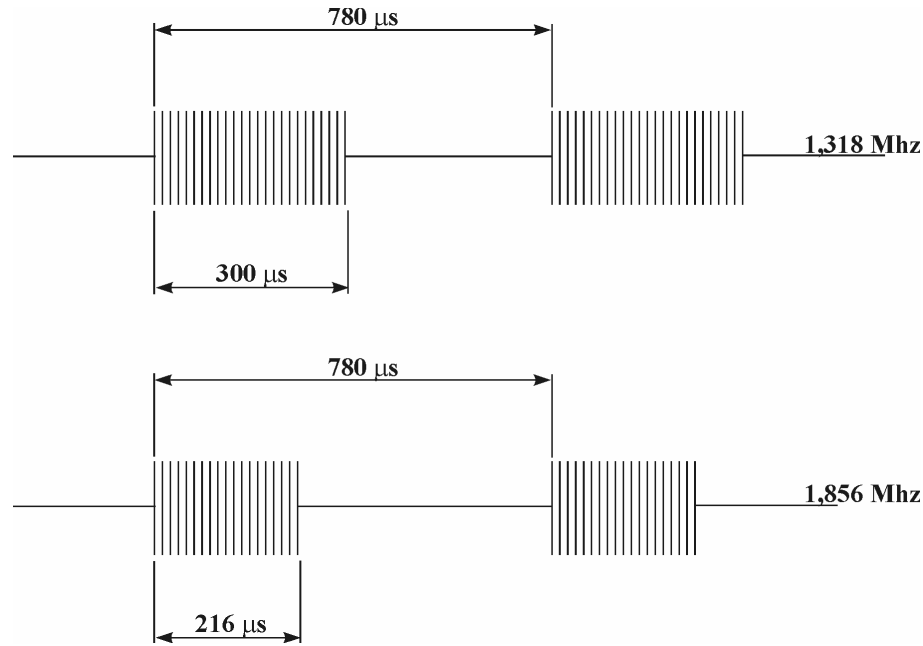


Fig. 6: Representação esquemática da aplicação do sinal do campo acústico no conjunto PZT+Si para o 2º harmônico (1,318MHz) e 3º harmônico (1,856MHz), respectivamente.

Os perfis de difração obtidos a nas posições A, B e C do Si (Fig. 4), com campo acústico aplicado para potências de 4W são também mostrados na Fig. 5. Observa-se um fato já constatado anteriormente (de Souza *et al.*, 2003). Existe uma variação de temperatura, neste caso de + 5 K (medida com um termopar) quando comparada ao Si sem o campo acústico aplicado. Esta variação provoca um deslocamento angular do perfil de difração, para ângulos menores (em função do aumento de temperatura), como constatado na Fig.5b (perfis de difração obtidos no centro do monocristal de Si). Para verificar se este deslocamento angular é realmente proveniente do aumento de temperatura, usamos a equação diferenciada a partir da Lei de Bragg (Authier, 2001):

$$\frac{\Delta d}{d} = \cot(\theta_0) \Delta \omega = \alpha \cdot \Delta T \quad (6)$$

onde: $\Delta d/d$ é a variação do parâmetro de rede, $\cot(\theta_0)$ é a cotangente do ângulo de difração, $\Delta \omega$ é a variação angular do perfil de difração, α é o coeficiente de expansão térmica do Si ($\alpha = 2,56 \cdot 10^{-6}/K$) (Sutter *et al.*, 2001) e ΔT é a variação da temperatura (K). Constata-se que para

os valores medidos de $\theta_0 = 21^\circ$, $\Delta\omega = 5,2 \mu\text{rad}$ (deslocamento angular do perfil de difração para ângulos menores) o valor de ΔT é de 5,3 K, sendo compatível com o valor medido no termopar. Isto prova, então, que este deslocamento angular, obtido na posição central do Si, é decorrente quase que somente da variação térmica do conjunto (aumento do parâmetro de rede médio, ou seja, deslocamento angular do perfil de difração para ângulos menores). Por outro lado ao observarmos as Figs. 5a e 5c (medidas fora do centro do monocristal de Si) pode-se notar que existe um deslocamento angular maior entre o perfil de difração sem o campo acústico aplicado e com o campo acústico aplicado. Além disso, o deslocamento angular ocorre em sentidos contrários (ângulos menores para a posição A, e ângulos maiores para a posição C). Este deslocamento angular também está relacionado ao aquecimento do monocristal (aumento do parâmetro de rede) como relatado anteriormente. Contudo, existe uma contribuição adicional devido a uma curvatura da superfície que, neste caso caracteriza uma mudança no ângulo de difração do monocristal de Si. Esta curvatura já foi caracterizada em um trabalho anterior (de Souza *et al.*, 2003) e está relacionada ao aquecimento do conjunto, gerado principalmente, pelo transdutor (Fig. 7). Se eliminarmos a parte do aumento do parâmetro de rede ($\Delta\omega = 5,2 \mu\text{rad}$, para ângulos menores) e considerarmos somente o deslocamento angular da superfície (curvatura da superfície), vemos que este tem aproximadamente o mesmo valor para as duas medidas realizadas nas posições A e C, denunciando a curvatura da superfície como indicado na Fig.7. Os valores encontrados foram de $53 \mu\text{rad}$ e $67 \mu\text{rad}$. A pequena diferença entre os dois pode ser devido ao fato do transdutor utilizado ter formato quadrado e alguns efeitos de borda podem estar causando deformações levemente diferentes na superfície.

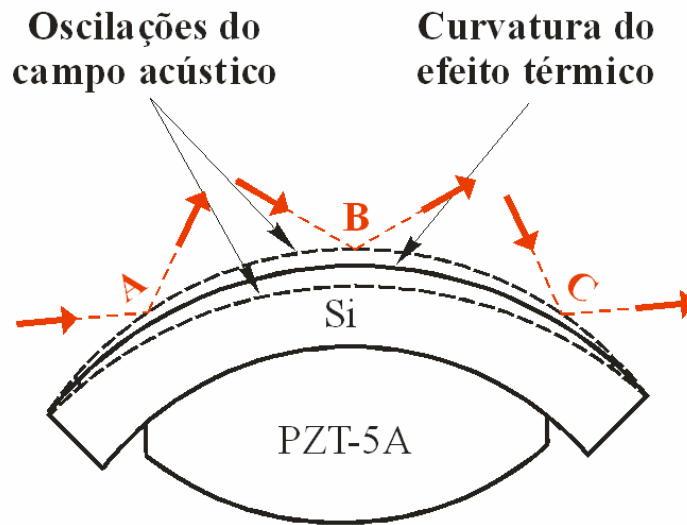


Fig. 7: Representação esquemática da curvatura da superfície no monocristal de Si provocada pela variação (aumento) de temperatura (linha contínua) e pelas oscilações do campo acústico (linha tracejada). Em vermelho estão indicadas como ocorrem as medidas para os diferentes pontos (A, B e C) no cristal. O ângulo de difração (θ_0) é o mesmo; contudo, os ângulos medidos são diferentes devido à curvatura da superfície.

Ainda sobre a Fig. 5, outros aspectos importantes que se observam nas três posições (A, B e C) são propriedades nunca observadas anteriormente em caso Bragg com o uso de campo acústico longitudinal: um estreitamento do perfil de difração e um conseqüente desaparecimento do “ombro” no perfil de difração (característica de monocristal tensionado) quando se aplica um campo acústico de baixa intensidade (4 W) em um monocristal tensionado. Isso só foi relatado na literatura para o caso de ondas acústicas superficiais (SAW) para difração em caso Bragg (Zolotoyabko *et al.*, 1994; Sander *et al.*, 1995). Outro aspecto observado quando se aplica o campo acústico é uma diminuição da intensidade integrada para as três posições (A, B e C) e um aumento da intensidade de pico, exceto para a medida realizada na posição C (TABELA I).

POSIÇÃO NO CRISTAL	INTENSIDADE INTEGRADA (I_{ic}/I_{isc})	INTENSIDADE DE PICO (I_{pc}/I_{psc})
A (-7,0 mm)	0,52	2,27
B (0 mm)	0,45	1,17
C (+7,0 mm)	0,72	0,90

TABELA I: Valores relativos de intensidade integrada e de intensidade de pico obtidos a partir dos perfis de difração da Fig. 5 para diferentes posições no monocristal de Si. I_{ic} intensidade integrada com campo acústico aplicado, I_{isc} intensidade integrada sem campo acústico aplicado, I_{pc} intensidade de pico com campo acústico aplicado, I_{psc} intensidade de pico sem campo acústico aplicado.

O estreitamento do perfil de difração está relacionado às deformações termo-acústicas do monocristal, e pode estar sendo causado por dois motivos. O primeiro deles é que o monocristal de Si foi colado com o PZT em uma temperatura maior do que a quando ele está com o campo acústico desligado (temperatura ambiente). Isso fez com que o mesmo, ficasse tensionado à temperatura ambiente, alargando seu perfil de difração. Quando o campo acústico é ligado existe um relaxamento da tensão provocado pelo aumento da temperatura (em torno de 5 K) fazendo com que o perfil de difração do monocristal de Si se aproxime de um monocristal não tensionado. Contudo, se esse fosse o único motivo, as intensidades de pico obtidas nas diferentes posições no monocristal de Si (A,B e C na Fig. 4) deveriam sempre aumentar quando o campo acústico é aplicado e a intensidade integrada deveria permanecer aproximadamente constante, com ou sem a aplicação do campo acústico. Isto não é observado, como podemos ver na TABELA I. Uma outra evidência disto é observada pelas Figs. 5a e 5b onde se pode ter uma idéia de quanto o monocristal está tensionado nas posições A e B (Fig. 4). Usando a equação (6) sabemos que, por exemplo, na Fig. 5a, para um $\Delta\omega = 23$ μ rad (diferença angular entre o “ombro” e o pico no perfil de difração, sem campo aplicado) tem-se um $\Delta d/d$ de 6.10^{-5} . Este valor é, aproximadamente, cinco vezes maior do que a

variação do parâmetro de rede causada somente pelo aumento de temperatura, ou seja, não é somente o aumento de temperatura que está contribuindo para obtermos um perfil de difração mais estreito. Então, a explicação para este efeito de estreitamento do perfil de difração é que, além da relaxação da tensão na rede cristalina causada pelo aumento da temperatura, existe um cancelamento da tensão estática (cristal tensionado sem aplicação do campo acústico) pela deformação dinâmica do parâmetro de rede quando se aplica o campo acústico (Zolotoyabko & Sander, 1994). Ainda existe uma outra explicação que é a rejeição, pelo campo acústico, de parte do feixe difratado (Zolotoyabko *et al.*, 1994; Sander *et al.*, 1995).

Verificados estes últimos efeitos, deu-se início às medidas com resolução temporal (estroboscopia). Nesse caso, a detecção dos raios x difratados pelo Si é feita acoplada com o campo acústico, isto é, o sistema de detecção de raios x só é aberto para uma dada fase do campo acústico, ou seja, quem controla o experimento é o gerador de sinais que produz o campo acústico através do transdutor PZT. O esquema, em diagrama de blocos, do dispositivo de detecção é mostrado na Fig. 8. Com esse sistema foram feitas medidas em três posições diferentes na amostra (A, B e C, Fig. 4). Para cada posição foram feitas medidas em três posições angulares distintas no perfil de difração. Os motivos que levaram a isso foram, no primeiro caso, para verificar supostos efeitos devido à curvatura na superfície causada pelas oscilações acústicas da superfície do Si (Fig. 7). No segundo caso, ao fato de que em um monocristal perfeito a profundidade de extinção, isto é, quanto os raios x penetram durante a difração, não é constante, como comentado anteriormente neste capítulo. Esta peculiaridade, até onde sabemos, nunca foi explorada em trabalhos anteriores. Para o caso específico do presente trabalho a curva calculada da profundidade de extinção, utilizando um programa desenvolvido em linguagem PASCAL (Hönnicke, 2002), foi mostrada na Fig. 1. Vale destacar novamente que, para o Si(444) difratando em 22 keV, a profundidade de extinção

pode variar de apenas alguns micrometros a milhares de micrometros dentro do perfil de difração. Isso possibilita investigar a parte interna do monocristal de Si que tem espessura total de 3,6 mm e tem deformação máxima do parâmetro de rede, causada pelo campo acústico, na profundidade de 1,8 mm quando o 2º harmônico (Fig. 2) é utilizado.

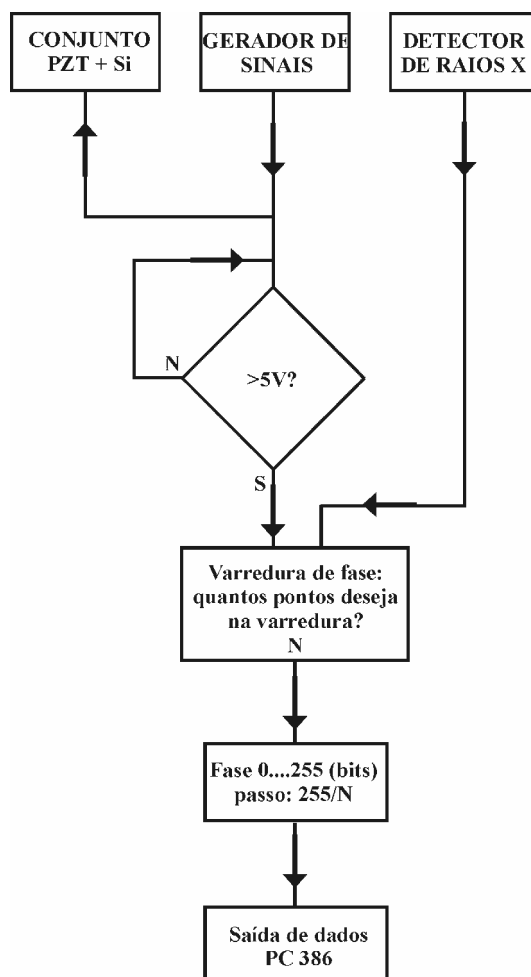


Fig. 8: Diagrama de blocos mostrando o esquema da detecção estroboscópica de difração de raios x com dependência da fase do campo acústico aplicado.

Os resultados das medidas com resolução temporal são mostrados na Fig. 9 e Fig. 10, correspondentes ao 2º e 3º harmônicos. As mesmas foram realizadas aplicando pulsos de ultra-som de 20 V (com potência média de 4 W) nas devidas condições de ressonância. As medidas foram normalizadas em relação ao máximo do perfil de difração. Os contrastes obtidos (variação da intensidade difratada pelo monocristal de Si (444) em função da fase do

campo acústico) foram de quase 100% para o 2º harmônico e 50% para o 3º harmônico. Isto ocorre porque as amplitudes de oscilação da onda acústica estacionária é maior para o 2º harmônico do que para o 3º harmônico, implicando, no primeiro caso, em maiores deformações no parâmetro de rede (causadas pelo campo acústico).

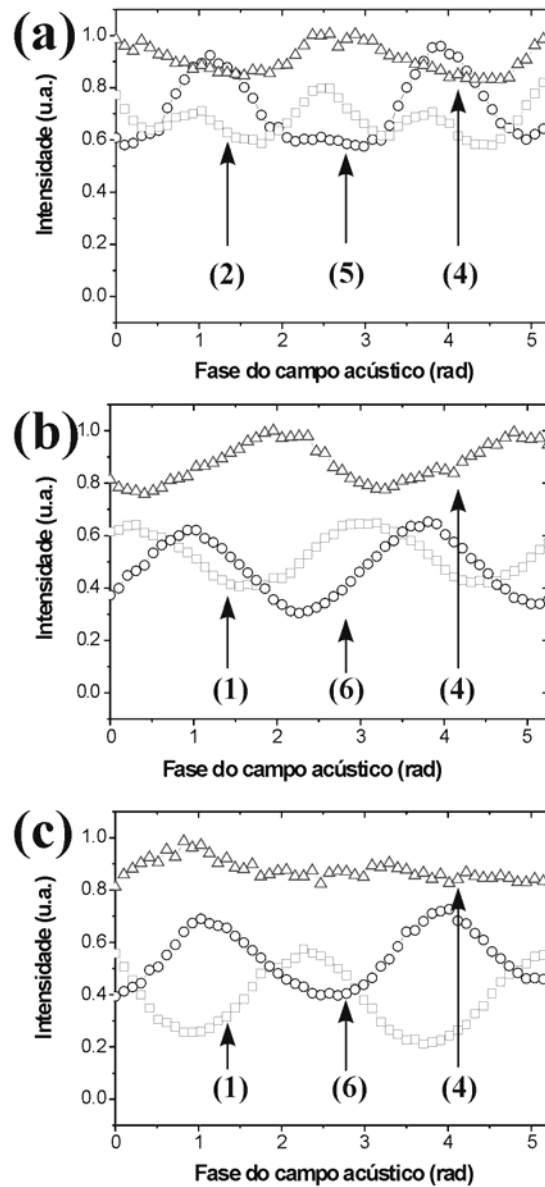


Fig. 9: Medidas de difração de raios x com resolução temporal e campo acústico pulsado aplicado no monocristal de Si (444). Seqüências de medidas obtidas na ressonância de 1,856MHz (3º harmônico). Três posições distintas indicadas: Em cada posição [(a) A, (b) B e (c) C, Fig. 4] foram obtidas medidas em posições angulares distintas (1-6) no perfil de difração, conforme indicado aqui e na Fig. 1.

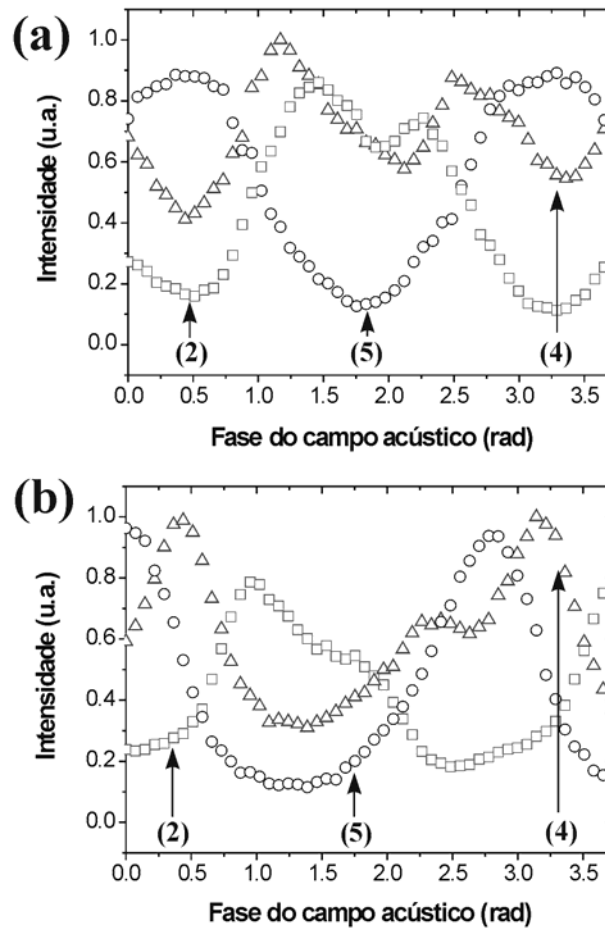


Fig. 10: Medidas de difração de raios x com resolução temporal e campo acústico pulsado aplicado no monocristal de Si (444). Sequências de medidas obtidas na ressonância de 1,318MHz (2º harmônico). Em cada posição [(a) B e (b) C na Fig. 4] foram obtidas medidas em posições angulares distintas no perfil de difração (1-6), conforme indicado aqui e na Fig. 1.

Os gráficos das Figs. 9 e 10 aparecem de forma oscilatória devido à variação da intensidade difratada em relação à fase do campo acústico, isto é o cristal de Si entra e sai da condição de difração para diferentes fases do campo acústico. As medidas realizadas nos dois harmônicos tiveram contraste significativo em todas as posições no monocristal (A, B e C, na Fig. 4). Isso não era esperado para a posição B (de Souza *et al.*, 2003), onde mudanças angulares decorrentes da oscilação da superfície, provocada pelo campo acústico (Fig. 7) são mínimas. Logo, essas mudanças de intensidade em função da fase do campo acústico podem

estar relacionadas a mudanças do parâmetro de rede no interior do monocristal. Para explicar um pouco isso, vamos primeiro recorrer à profundidade de extinção, relatada no início deste capítulo. Ao observarmos as Figs. 1a, 9 e 10 podemos perceber que, para as medidas feitas nas posições angulares 1, 2 ou 3 na Fig. 1, a profundidade de extinção teórica é de 2 mm, 4 mm e 5 mm respectivamente. Isso indica que nestas posições, os dados obtidos (variações de intensidade) são decorrentes de mudanças do parâmetro de rede no interior do monocristal. Entretanto mudanças significativas na intensidade em função da fase do campo acústico, também foram encontradas para medidas feitas em outras posições angulares do cristal analisador (posições 4, 5 ou 6, na Fig. 1), onde as profundidades de extinção são bem menores. Sabemos, contudo, que as medidas das Figs. 9 e 10 são dinâmicas e, para cada fase do campo acústico existe um diferente parâmetro de rede e/ou fase de oscilação da superfície. Além disso, para cada parâmetro de rede existe uma diferente curva que representa o comprimento de extinção. Isto significa que indiferentemente da posição angular no perfil de difração o que medimos é uma contribuição de superfície e parte interna do monocristal. Além do mais, a curva de profundidade de extinção, mostrada na Fig. 1, foi calculada para um experimento ideal de onda plana e monocromática, que não é o caso deste experimento.

Para resolvermos este problema, decidimos verificar a profundidade de extinção experimentalmente. Colocamos o cristal na posição angular desejada no perfil de difração (máximo e flancos) e, em seguida, colocamos uma fenda (de largura 0,5 mm) no feixe difratado (h) transladando a mesma em frente ao detector até encontrar a máxima intensidade e a conseqüente profundidade de extinção, como indicado na Fig. 11. Verificamos que, quando estávamos em ângulos menores no perfil de difração (flanco esquerdo, posições 1, 2 ou 3, na Fig. 1) a profundidade de extinção no monocristal de Si era em torno de 2 mm. Para o máximo do perfil de difração a profundidade de extinção era aproximadamente 0 mm e para

ângulos maiores do perfil de difração (flanco direito, posições 4, 5 ou 6 na Fig. 1) a profundidade de extinção era aproximadamente 0,3 mm. Essas medidas foram feitas integradas no tempo. Para verificarmos o comportamento nas medidas com resolução temporal, a fenda foi posicionada nas três posições anteriormente determinadas (Fig. 11) e, para cada posição da fenda que corresponde também a diferentes posições angulares no perfil de difração, medidas com resolução temporal foram realizadas. Os resultados são exatamente os mesmos das Figs. 9 e 10. Confirmando então o descrito acima, isto é, que os resultados que nas posições 1, 2 ou 3 na Fig. 1 (flanco esquerdo do perfil de difração) as medidas de variações de intensidade são decorrentes da variação do parâmetro de rede no interior do monocristal de Si.

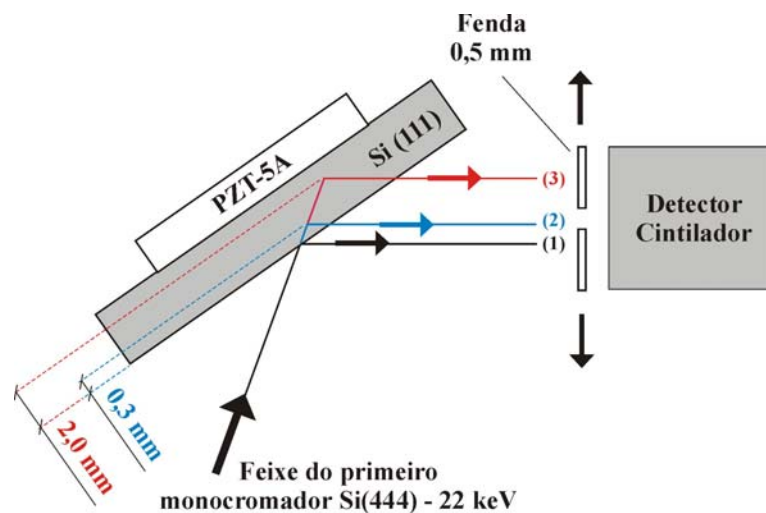


Fig. 11: Representação esquemática das medidas para determinação da profundidade de acesso de cada medida, dependendo da posição angular no perfil de difração. A fenda é colocada nas posições (1), (2) e (3) para diferentes medidas com resolução temporal. Estas posições correspondem às máximas intensidades encontradas no máximo do perfil de difração (posição 4 na Fig. 1), no flanco esquerdo (posição 3 na Fig. 1) e no flanco direito (posições 5 na Fig. 1).

Com relação às medidas com resolução temporal e fenda, obtidas nas outras duas posições angulares do perfil de difração podemos afirmar que: a) a variação da intensidade em relação à fase do campo acústico nas posições 5 ou 6 da Fig. 1 (flanco direito do perfil de difração) é causada, em sua maior parte, pela curvatura da superfície (oscilações da superfície

causada pelo campo acústico – Fig. 7), existindo uma pequena contribuição da variação do parâmetro de rede nos primeiros 0,3 mm próximos à superfície do monocristal de Si. b) a menor variação da intensidade com a fase do campo acústico nas medidas realizadas no máximo do perfil de difração (posição 4, Fig. 1) podem ser decorrentes de medidas de deformação do parâmetro de rede próximas à superfície do monocristal de Si e/ou de algum outro modo de oscilação decorrente de efeitos de borda no transdutor PZT, que tem geometria quadrada.

De uma forma geral, podemos afirmar que estamos medindo curvatura de superfície (devido às oscilações causadas pelo campo acústico) e, também, deformação do parâmetro de rede sendo, este último, nunca detectado anteriormente utilizando campos acústicos longitudinais em um monocristal não piezelétrico (Si). Isto abre a possibilidade de usar este dispositivo como monocromador gradiente estroboscópico em retrodifração assim como seu uso no estudo de propriedades mecânicas (tensão/deformação) em Si e em outros materiais monocristalinos.

Os valores estimados para variação do parâmetro de rede (para as medidas realizadas no flanco esquerdo) e para curvatura da superfície (para as medidas realizadas no flanco direito) são estimados comparando-se a variação de intensidade da medida estroboscópica com o seu respectivo valor angular. Os máximos valores obtidos para a variação do parâmetro de rede ($\Delta d/d$) e para a curvatura da superfície (devido às oscilações causadas pelo campo acústico) foram de $1,4 \cdot 10^{-5}$ e $3 \mu\text{rad}$, respectivamente (2º harmônico).

Finalizando, é bom lembrar que as medidas apresentadas nas Figs. 9 e 10 têm uma variação de fase de 0 até menos que 2π , pelo fato do sistema eletrônico de controle de fase ter sido desenvolvido para um sistema de frequência em torno de 2,2 MHz (de Souza *et al.*, 2003). Isso faz com que a faixa de tempo de varredura seja de 0 a 450 ns. Para o nosso caso,

no qual utilizamos 1,318 MHz e 1,856 MHz, precisaríamos de uma faixa de varredura, para completar toda a senóide, de 758 ns e 539 ns, respectivamente.

2.3 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Realizamos medidas de difração de raios x com campo acústico longitudinal aplicado externamente a um monocristal de Si. Estas medidas foram realizadas utilizando um conjunto PZT-5A + Si[111] medindo a difração dos planos Si(444) em caso Bragg para uma energia de 22 keV ($\text{AgK}\alpha$). Dois conjuntos de medidas foram realizados. O primeiro deles consistiu de medidas de perfil de difração integrado no tempo, com e sem o campo acústico aplicado. O segundo conjunto foi as medidas estroboscópicas, isto é, com resolução temporal. Neste caso a intensidade difratada pelo monocristal de Si foi medida em função da fase do campo acústico aplicado.

Os resultados obtidos, até onde sabemos, nunca foram observados antes utilizando este tipo de arranjo experimental (ondas acústicas longitudinais em um monocristal não piezelétrico em caso Bragg). O que observamos foi, primeiramente, um efeito aparente de monocristal tensionado se comportando como monocristal livre de tensões quando se aplicou o campo acústico. Isso foi observado pelo estreitamento do perfil de difração quando se aplicou o campo acústico. Os motivos que levaram a isso foram o aquecimento do monocristal, um cancelamento da tensão estática (cristal tensionado sem aplicação do campo acústico) pela deformação dinâmica do parâmetro de rede quando se aplica o campo acústico (Zolotoyabko & Sander, 1994) e a rejeição, pelo campo acústico, de parte do feixe difratado (Zolotoyabko *et al.*, 1994; Sander *et al.*, 1995).

O segundo efeito observado foi a detecção de variações do parâmetro de rede ($\Delta d/d$) e curvatura da superfície em função do campo acústico aplicado. Os valores máximos encontrados, para o 2º harmônico, foram de $1,4 \cdot 10^{-5}$ e 3 μrad , respectivamente. A detecção de

variações do parâmetro de rede, até onde sabemos, também nunca foi observada utilizando este arranjo experimental, sendo um fato muito promissor pois possibilita sua aplicação em estudos de tensão/deformação e, no uso de monocristais estroboscopicamente gradientes, como monocromadores de alta resolução para luz síncrotron, quando utilizados em condição de retrodifração (ângulos de difração próximos a 90°). Uma outra aplicação, que já vem sendo empregada para o caso Laue, é a utilização de monocromadores estroboscópicos como chaveamento óptico (colocando e tirando da condição de difração) (Hauer & Burns, 1975; DeCamp *et al.*, 2001; Navasardyan, 2001) em medidas que exijam resolução temporal. Obviamente, no nosso caso a resolução temporal seria da ordem de alguns nanossegundos, entretanto existem trabalhos na literatura (DeCamp *et al.*, 2001) onde resolução temporal da ordem de picossegundos é alcançada. Sugerimos para continuidade do trabalho ou para futuros trabalhos os seguintes tópicos a serem desenvolvidos:

- a) montagem de um novo conjunto com um transdutor de quartzo corte X (longitudinal) de geometria circular, ao invés de quadrada, a fim de eliminar os efeitos de borda, minimizar os efeitos de curvatura da superfície por aquecimento e maximizar a transferência de energia mecânica entre o transdutor e o Si.
- b) Também utilizar o dispositivo para estudo de tensão-deformação no Si e compará-los com estudos de tração em monocristais perfeitos de Si (Hauch *et al.*, 1999; Legros *et al.*, 2001) utilizando difração de raios x.
- c) Tentar utilizar o dispositivo como monocromador gradiente estroboscópico em retrodifração de raios x utilizando radiação síncrotron.

3. Coeficiente de expansão térmica de monocristais utilizando retrodifração de raios x

3.1 Introdução

Conhecer o comportamento de diferentes materiais monocristalinos em diferentes temperaturas, através da determinação do coeficiente de expansão térmica (α), é de grande interesse no estudo de fundamentos de física do estado sólido, a fim de conhecer a mudança do estado cristalino do material (variação do parâmetro de rede e/ou mudança de fase) em função dos modos de vibração dos fônons.

Na maioria dos casos, os materiais expandem durante o aquecimento e contraem quando são resfriados (α positivo). Contudo, muitos materiais monocristalinos apresentam características bem interessantes, como por exemplo, o YbGaGe apresenta valor de α nulo para uma grande faixa de temperaturas (100 K à 400K) (Salvador *et al.*, 2003; Muro *et al.*, 2004), enquanto que, materiais semicondutores monocristalinos como o Si, Ge, CdTe e GaAs apresentam valores negativos de α entre 0 K e 200 K (Barron, *et al.*, 1980), isto é, nesta faixa de temperatura esses materiais se expandem durante o resfriamento (ou se contraem durante o aquecimento). Uma importante aplicação dessas propriedades tem sido seu uso em monocromadores de raios x de Si para fontes de luz síncrotron de alta brilhância e baixa emitância. O valor de α quase nulo para o Si, na temperatura do nitrogênio líquido, tem sido uma solução para o sistema de refrigeração de monocromadores dessas máquinas, onde a potência térmica por unidade de área é muito alta. Se a temperatura onde α é nulo for mantida constante, as propriedades do monocromador não mudam fazendo com que o mesmo seja estável termo-mecanicamente.

Monocristais de diamante têm alta transparência, alta condutividade térmica e baixo α . Estas propriedades são desejadas quando se planeja construir monocromadores para fontes de luz síncrotron (Takiya *et al.*, 1999). Entretanto, o comportamento de seu α a baixas temperaturas não é muito bem conhecido. Existe uma dúvida se, assim como Si, Ge, CdTe e GaAs, o diamante também possa ter um α negativo (Sato *et al.*, 2002; Reeber *et al.*, 1996; Xu *et al.*, 1991; Pavone *et al.*, 1993).

Os métodos convencionais utilizados para determinação do α podem ser classificados em métodos microscópicos e métodos macroscópicos. Os métodos microscópicos se baseiam na determinação precisa do parâmetro de rede (d) para diferentes temperaturas, utilizando difração de raios x. Para isso é preciso conhecer o comprimento de onda dos raios x (λ) e o ângulo de difração (θ_0) para as diferentes temperaturas. Dois métodos podem ser empregados, dependendo da precisão que se deseja. O primeiro deles é a difratometria de policristais que apresenta uma precisão para determinação da variação do parâmetro de rede ($\Delta d/d$) da ordem de 10^{-5} , sendo então, inviável para o estudo de expansão térmica de materiais em baixas temperaturas, onde variações do parâmetro de rede da ordem de $10^{-8}/\text{K}$ são normalmente encontradas. O segundo método é o de Bond, baseado na difração de raios x em cristais perfeitos (monocristais), com possibilidade de precisão, para a determinação da variação do parâmetro de rede ($\Delta d/d$), de 10^{-8} .

Os métodos macroscópicos são: o método capacitivo (Lyon *et al.*, 1977; Kroeger & Swenson, 1977; Barron *et al.*, 1980), com precisão para determinação da variação do comprimento da amostra ($\Delta l/l$) da ordem 10^{-8} , e o método utilizando interferometria óptica (Hahn, 1970; Barron *et al.*, 1980) também com precisão para determinação da variação do comprimento da amostra ($\Delta l/l$) da ordem 10^{-8} . Ambos são mais complicados, no que diz respeito à preparação da amostra, do que os métodos utilizando difração de raios x.

Medidas de parâmetro de rede com alta precisão, utilizando difração de raios x, são obtidas no regime de retrodifração (Wille *et al.*, 2002; Munakata & Okazaki, 2004; Hu *et al.*, 2003). Neste capítulo apresentamos um método que pode ser utilizado para determinar o coeficiente de expansão térmica de materiais monocristalinos perfeitos ou mosaicos (pequenos blocos de monocristais perfeitos levemente desorientados um em relação ao outro) com alta precisão. O método consiste em utilizar a retrodifração de raios x ($\theta_0 \cong 90^\circ$), pela detecção do feixe difratado na direção e no sentido do feixe incidente (feixe *o*), para determinar o valor de α . Este último, será determinado usando o método diferencial, onde α não é determinado a partir do valor preciso do parâmetro de rede, mas a partir da variação angular dos perfis de difração em função da variação de temperatura, como será detalhado na próxima seção. Como amostra, para testar a validade do método, escolhemos o monocristal de diamante por apresentar características interessantes como acabamos de descrever. As vantagens de se utilizar a retrodifração são: o cristal não precisa ser perfeito (grande aceitação angular com alta resolução em energia) e existe uma alta sensibilidade a variações do parâmetro de rede ($\Delta d/d$). Isso significa que uma pequena variação no parâmetro de rede provoca um grande deslocamento angular ($\Delta\theta_0$) no perfil de difração. E, a vantagem de se detectar o feixe *o* está na facilidade da medida, uma vez que, a detecção do feixe retrodifratado (feixe *h*) torna-se mais difícil, justamente pelo fato do feixe difratado estar sobre o feixe incidente (retrodifração). A solução, neste último caso, é utilizar métodos mais complicados de detecção, como por exemplo, o uso de detectores semitransparentes (Cusatis *et al.*, 1996; Wille *et al.*, 2002) ou tentar detectar a condição de difração no próprio cristal (autodetecção) (Hönnicke *et al.*, 2004a).

Podemos destacar os seguintes tópicos que serão abordados no presente capítulo:

- a) Análise estrutural do monocristal de diamante utilizado.

- b) Medidas de retrodifração de raios x do monocristal de diamante em diferentes temperaturas (de 10 K à 300 K).
- c) Determinação do α , a partir da variação do parâmetro de rede.

3.2 Arranjo experimental, resultados e discussões

As medidas de retrodifração de raios x foram realizadas na estação XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS / MCT) (Giles *et al.*, 2003a). A amostra utilizada foi um monocristal de diamante artificial, na forma de lâmina ($3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$), orientado na direção [110]. O mesmo foi caracterizado por topografias de raios x e espectroscopia de infravermelho. Os monocristais de diamante, naturais ou artificiais, são classificados, conforme suas impurezas (Boro, Fósforo, Nitrogênio, etc.), como Ia, Ib, IIa e IIb. Os monocristais de diamante naturais, geralmente, são do tipo Ia ou IIb, enquanto que os monocristais de diamante artificiais são do tipo Ib ou IIa, sendo o último o de mais alta pureza e melhor perfeição cristalina. Uma maneira qualitativa de diagnosticar com que tipo de diamante se está trabalhando é, visualmente, pela sua cor. No caso do monocristal de diamante utilizado no presente trabalho, o mesmo era levemente amarelado, característica de diamantes do tipo Ib. A maneira quantitativa de se determinar o tipo de diamante com o qual se está trabalhando é através de espectroscopias de ultravioleta e infravermelho. O diamante Ib é caracterizado por uma linha de absorção em 1130 cm^{-1} (Sumiya *et al.*, 1997) decorrentes do nitrogênio que é a principal impureza encontrada. Esta linha de absorção foi detectada em uma medida de espectroscopia de infravermelho realizada no departamento de química na UFPR.

Para caracterizar estruturalmente este monocristal de diamante Ib foram realizadas topografias de Berg-Barret (Tanner, 1976), utilizando fontes convencionais. As mesmas mostraram que a qualidade cristalina deste monocristal de diamante é da ordem de $\Delta d/d \approx$

3.10^{-3} , valor bem distante do valor previsto para um cristal perfeito ($\Delta d/d \approx 10^{-8}$). Isto significa que este monocristal não pode ser considerado perfeito em função do grande número de defeitos que apresenta. Logo, se quiséssemos determinar o α , para baixas temperaturas, pelo método de Bond convencional não obteríamos resultados significativos, uma vez que, a determinação do valor absoluto do parâmetro de rede estaria limitada pela qualidade do cristal ($\Delta d/d \approx 3.10^{-3}$). O desejável, neste caso, seria o valor de $\Delta d/d \approx 10^{-8}$, uma vez que estamos procurando variações em α desta ordem de grandeza. A opção, então, é utilizar a retrodifração de raios x com a detecção do feixe o e com o método diferencial, que independe do valor absoluto do parâmetro de rede e que será detalhado um pouco mais a frente.

O arranjo experimental para realização das medidas de retrodifração, com variação de temperatura entre 10 K e 300 K, está representado, esquematicamente, na Fig. 12. O feixe proveniente do anel de armazenamento (síncrotron) é pré-monocromatizado pelo monocromador da linha, no caso um cristal monolítico do tipo “channel-cut”. Em seguida um conjunto monocromador quatro cristais (4C) dispersivo (+,-,-,+) (Dumond, 1937) foi montado em um difratômetro duplo eixo, independentemente do monocromador da linha, para assegurar uma estabilidade termo-mecânica do mesmo. O monocromador 4C Si(220) teve que ser utilizado para obtermos um feixe com baixa divergência vertical ($\sigma'_z = 3.10^{-5}$ rad) e baixa cromaticidade ($\Delta\lambda/\lambda = 8.10^{-5}$) (aproximação de onda plana e monocromática) incidente sobre o monocristal de diamante. A divergência horizontal (σ'_x) utilizada, limitada por fendas, foi de 2.10^{-4} . O monocristal de diamante foi colocado dentro de um criostato (He circuito fechado – medidas a baixas temperaturas) e este sobre um difratômetro Hubber 6-círculos. A difração escolhida do diamante foi a (440) em uma energia de aproximadamente 9,8 keV.

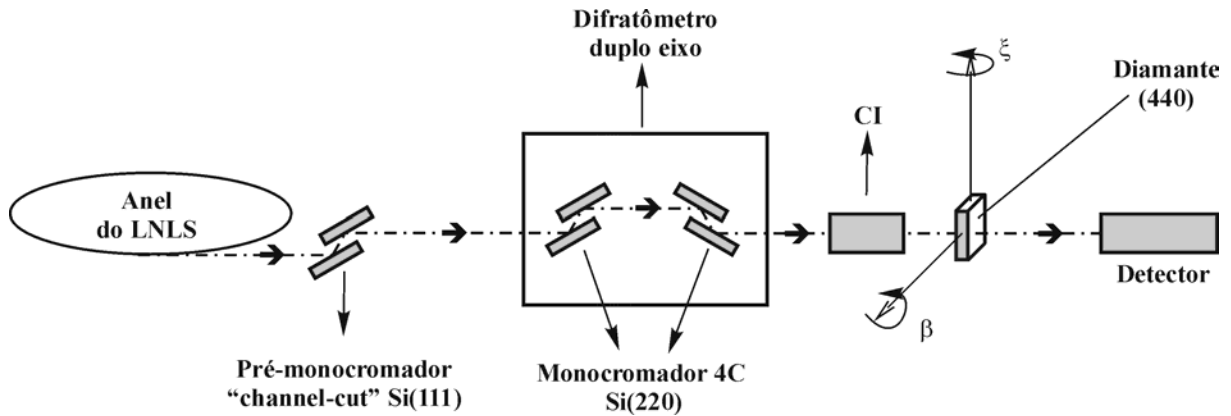


Fig. 12: Arranjo experimental para obtenção do coeficiente de expansão térmica (α) do monocristal de diamante [110], utilizando retrodifração de raios x, na estação XRD2 do LNLS.

A detecção foi feita, quando possível, medindo-se o feixe retrodifratado (feixe h) através da câmara de ionização (CI) e, medindo-se o feixe difratado na direção e sentido de incidência (feixe o) através do detector colocado logo após o monocristal de diamante. Dois tipos de varredura angular foram realizados para as diferentes temperaturas. A primeira delas no plano de espalhamento vertical (varredura β) (Fig. 12) e a segunda no plano de espalhamento horizontal (varredura ξ) (Fig. 12). A diferença das duas medidas é apenas geométrica, isto é, reside apenas na divergência do feixe sobre o cristal, que é um pouco maior no plano horizontal de espalhamento. Entretanto o ângulo de difração (θ_0) é o mesmo. Alguns perfis típicos de retrodifração (varredura em ξ) obtidos a partir do feixe o para diferentes temperaturas do monocristal de diamante são mostrados na Fig. 13.

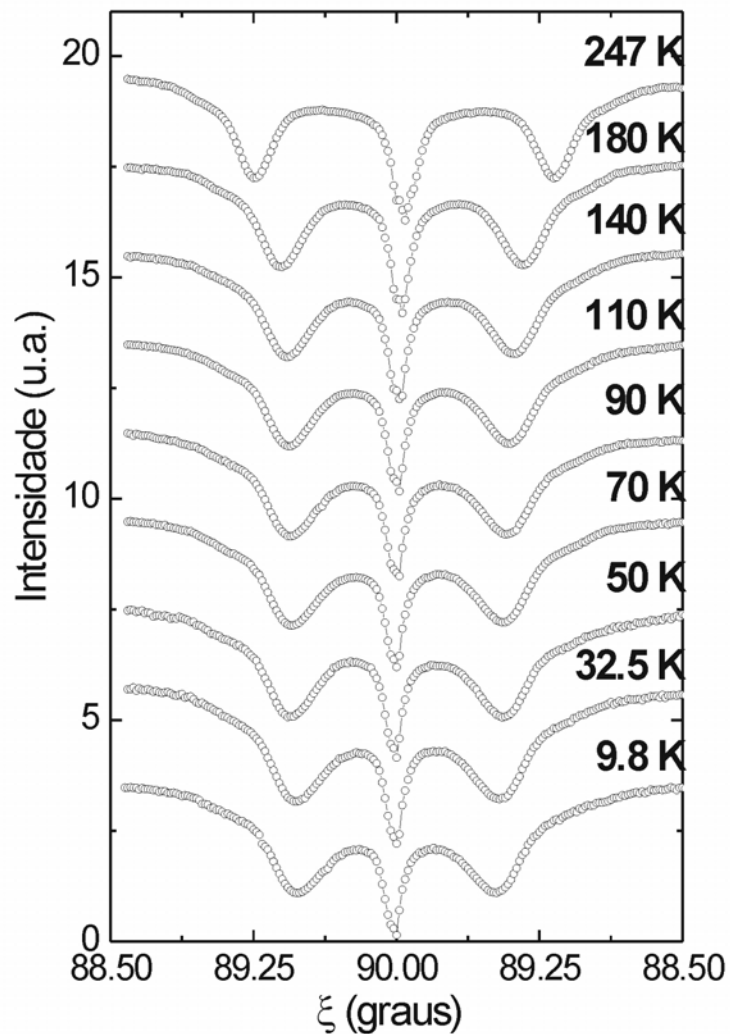


Fig. 13: Medidas de retrodifração do diamante para a faixa de temperatura de 10 K à 250 K. Onde se lê ξ pode-se ler também θ_0 .

Aspectos interessantes podem ser observados na Fig. 13. O primeiro deles é um decréscimo de intensidade em 90° . Este “antipico” está relacionado a difrações múltiplas que ocorrem em ângulos de difração exatamente a 90° . Neste caso, envolvendo os planos (400) e (040), (422) e (00-2) acoplados com o plano (440) em retrodifração (Sutter *et al.*, 2001). Outro aspecto claramente observável é variação da posição angular dos perfis de difração principais do diamante (440), simétricos em relação a 90° , para diferentes temperaturas.

Na Fig. 14a é mostrado um gráfico resultante da varredura em β para a temperatura de 42 K. Nesta medida são apresentados os perfis dos feixes o e h . Percebe-se que o máximo de intensidade do perfil do feixe h coincide com o mínimo de intensidade do perfil do feixe o (indicado por flechas na Fig. 14a). Na Fig. 14b são mostrados os perfis teóricos (o e h), calculados pela teoria dinâmica de difração de raios x. Ao compararmos a Fig. 14a com a Fig. 14b podemos notar que os perfis medidos apresentam larguras muito maiores do que as previstas teoricamente.

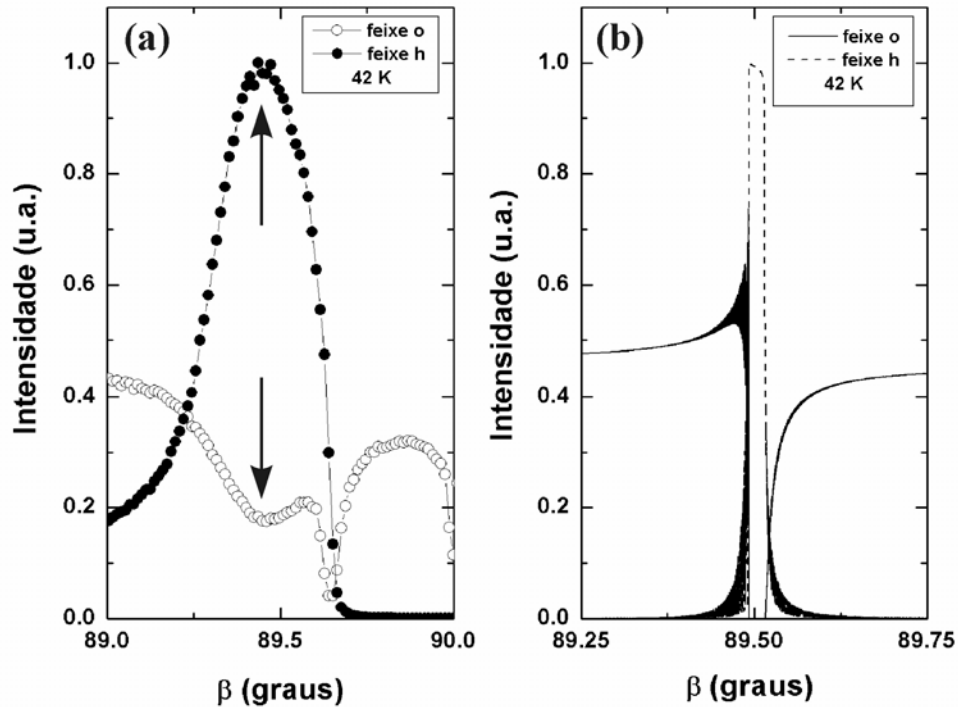


Fig. 14: (a) Perfis medidos de retrodifração do feixe difratado no sentido de incidência (feixe o) e do feixe retrodifratado (feixe h) do monocristal de diamante (440). Ambos foram obtidos no plano de espalhamento vertical (varredura β) em um ângulo de difração $\theta_0 = 89.5^\circ$ para uma temperatura de 42 K. (b) Perfis intrínsecos calculados, pela teoria dinâmica de difração de raios x (apêndice A), do feixe o e do feixe h para o monocristal de diamante, utilizando o programa XOP (del Rio & Dejus, 2000).

Ainda na Fig. 14, a divergência vertical do feixe de raios x utilizado foi de $\sigma'_z = 3.10^{-5}$ rad, isto é uma ordem de grandeza menor que a largura a meia altura teórica intrínseca do perfil de difração do monocristal de diamante ($4.4.10^{-4}$ rad), ou seja, o feixe de raios x

incidente sobre o monocristal de diamante pode ser considerado como uma onda plana. Comparando-se também a cromaticidade do feixe incidente sobre o monocristal de diamante ($\Delta\lambda/\lambda = 8.10^{-5}$) com a resolução em energia do mesmo, dada pela equação (A32) no apêndice A ($\Delta\lambda/\lambda \approx 3.10^{-3}$), pode-se notar que este valor é, aproximadamente, uma ordem de grandeza maior do que a cromaticidade do feixe incidente. Logo a onda incidente sobre o monocristal pode também ser considerada monocromática. O problema, então, reside no fato da mosaicidade do monocristal ($\Delta d/d \approx 3.10^{-3}$) ser maior do que a largura intrínseca do perfil de difração do plano cristalino utilizado ($4,4.10^{-4}$ rad), fazendo com que o diamante não se comporte como monocristal perfeito em retrodifração (Hashizume & Nakahata, 1989), alargando seu perfil de difração.

Voltando, então, aos perfis de retrodifração da Fig. 13, determinamos, a partir de todos os dados, o valor de α para diferentes temperaturas utilizando o método diferencial onde não é necessário determinar o parâmetro de rede com precisão. Desta forma, utilizando a equação (6), escrita de uma forma um pouco diferente, temos:

$$\alpha = \frac{\Delta d}{d \cdot \Delta T} = - \frac{\Delta \theta_0}{\Delta T \cdot \tan(\theta_0)} \quad (7)$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica, $\Delta d/d$ é a variação do parâmetro de rede, ΔT é a variação de temperatura, $\Delta \theta_0$ é a variação do ângulo de difração e θ_0 é o ângulo de difração. O ângulo de difração (θ_0) foi obtido da média de duas medidas consecutivas do perfil de difração, isto é, $\theta_0 = [90^\circ - (\omega_{0n} + \omega_{0n+1}) / 2]$ (Fig. 15), para duas temperaturas consecutivas (T_n e T_{n+1}). O mesmo procedimento é utilizado para a determinação da temperatura, isto é, $T_n = (T_n + T_{n+1}) / 2$. A variação do ângulo de difração é encontrada fazendo-se a diferença $\Delta \theta_0 = \omega_{0n+1} - \omega_{0n}$, enquanto que a variação de temperatura é encontrada fazendo-se a diferença $\Delta T = (T_{n+1} - T_n)$.

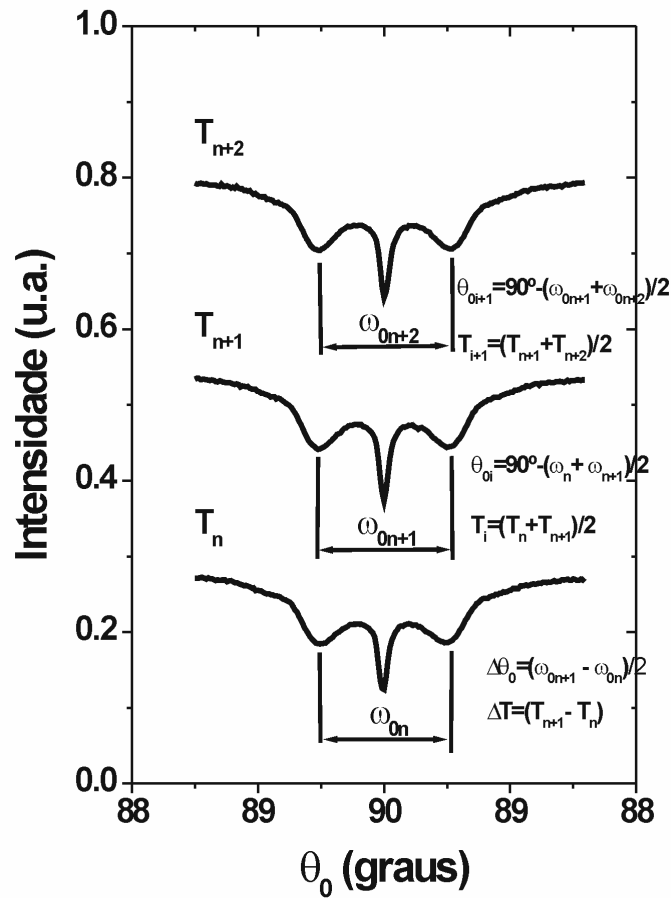


Fig. 15: Metodologia utilizada para encontrar o coeficiente de expansão térmica (α) em retrodifração sem a necessidade da determinação do valor preciso do parâmetro de rede.

Os valores encontrados para α , em diferentes temperaturas, estão mostrados na Fig. 16 onde os nossos resultados (Giles *et al.*, 2005) são comparados com outros existentes na literatura (Sato *et al.*, 2002; Reeber & Wang, 1996; Haruna *et al.*, 1992). Observa-se nesta figura que o α obtido aqui apresenta valores muito próximos de zero entre 30 K e 90 K. Não podemos afirmar se existe ou não um α negativo baseado nos nossos resultados.

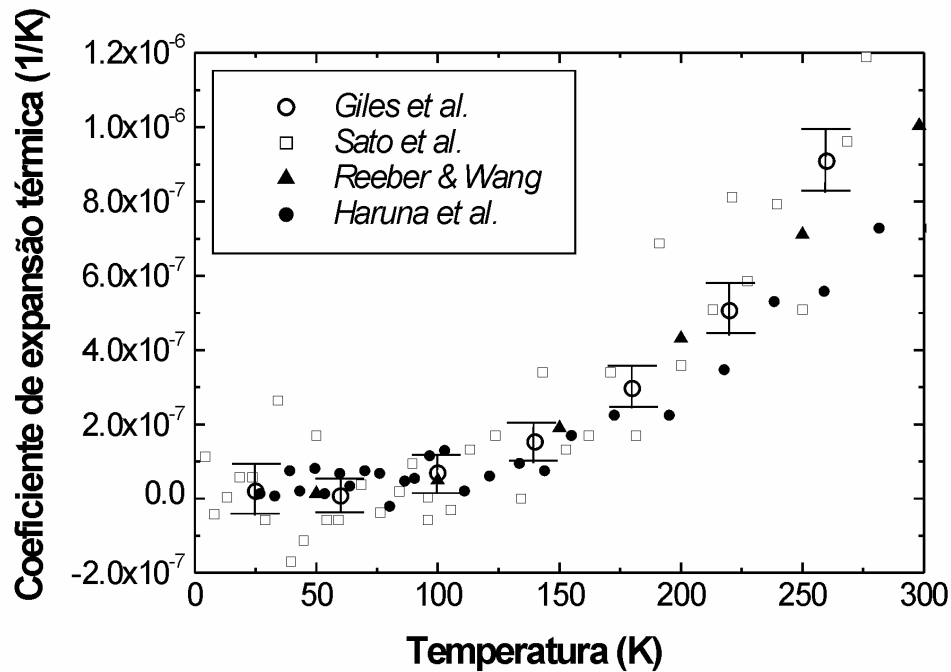


Fig. 16: Coeficiente de expansão térmica (α) obtido no presente trabalho (Giles *et al.*, 2005) comparado com outros resultados encontrados na literatura. Os valores encontrados aqui, utilizando o método diferencial e a detecção, em retrodifração, do feixe difratado na direção e sentido de incidência (feixe *o*) estão compatíveis com os outros valores encontrados na literatura.

3.3 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O coeficiente de expansão térmica (α) de um monocristal de diamante tipo Ib foi determinado com um método diferencial utilizando medidas de perfis de retrodifração de raios x, através da detecção do feixe difratado na direção e sentido de incidência (feixe *o*), para uma energia fixa e diferentes temperaturas. Os resultados encontrados foram promissores no sentido que mostram a viabilidade do método quando comparando nossos resultados com os existentes na literatura. Com relação às propriedades do monocristal de diamante, encontramos valores de α muito próximos de zero entre 30 K e 90 K, entretanto não podemos afirmar que o mesmo possa ser negativo. Nesta direção, uma vez que já temos a técnica consolidada, podemos sugerir, como trabalhos futuros, os seguintes tópicos:

- a) Determinação do coeficiente de expansão térmica de diferentes tipos de diamante, tendo conhecimento da impureza existente em cada um, através de medidas prévias de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de massa e, tendo conhecimento dos defeitos existentes nos mesmos através de técnicas topográficas de raios x.
- b) Utilizar a técnica apresentada aqui para determinar o α de outros materiais em baixas temperaturas.

4. Radiografia por contraste de fase

4.1 Introdução

Imagens por raios x baseadas no contraste por atenuação de diferentes partes de um objeto (radiografia convencional) vêm sendo largamente utilizadas desde seu descobrimento por Röntgen (Röntgen, 1896). Melhoras significativas na resolução obtida por esta técnica foram alcançadas com o aparecimento de dispositivos detectores de alta resolução espacial (filmes, CCD's, detectores de Si amorfo, etc.) e com o advento de novas fontes (síncrotrons e fontes convencionais do tipo microfoco). Contudo, baixo contraste é obtido quando o objeto (amostra) é praticamente transparente à energia dos raios x utilizados ou diferentes detalhes em uma amostra apresentam praticamente a mesma atenuação para a energia utilizada. Imagens com contraste realçado podem ser obtidas explorando a parte real, δ , do índice de refração ($n=1-\delta+i\beta$) em lugar de, ou em conjunto com a parte imaginária, $i\beta$, que é responsável pela absorção, através das técnicas comumente chamadas de radiografia por contraste de fase. A imagem por contraste de fase é obtida pela interferência entre um feixe de referência e os outros feixes transmitidos pela amostra. Os gradientes de fase no feixe transmitido pela amostra são originários das variações no índice de refração, principal responsável pelo contraste na imagem.

Diferentes nomes são encontrados na literatura em função da técnica utilizada. As principais técnicas são: a) imagem pelo método da propagação (IP), que pode ser realizada utilizando uma fonte coerente parcialmente monocromática (Cloetens *et al.*, 1997) ou policromática (Wilkins *et al.*, 1996). Nesta técnica enquadram-se as imagens no regime holográfico (Cloetens *et al.*, 1999) e imagens no regime de detecção de bordas (Cloetens *et al.*, 1997); b) imagem por contraste de fase utilizando interferômetros de raios x (Ando &

Hosoya, 1972; Yoneyama *et al.*, 1999); c) imagens por contraste de fase utilizando um cristal analisador (ICA).

O gradiente na fase da onda (do feixe de raios x) ao atravessar a amostra é equivalente a uma mudança na sua direção de propagação. Logo, um sistema óptico que seja sensível a mudança na direção de propagação dos raios x é capaz de identificar os gradientes de fase e pode ser utilizado como um dispositivo de imagem por contraste de fase, sem o uso de uma fonte coerente. A técnica ICA é baseada no uso de difração em cristais perfeitos em um arranjo duplo cristal não dispersivo (+,-) (Dumond, 1937). O primeiro cristal atua como monocromador e o segundo cristal como analisador angular. A amostra fica entre os dois cristais e o detector (filme, CCD, etc.) fica logo após o cristal analisador (Fig. 17). O feixe de raios x, ao passar pela amostra, é atenuado de diferentes formas. Para energias de 8 a 60 keV e para as amostras normalmente utilizadas, três tipos de espalhamento podem ser identificados: refração e reflexão total, absorção fotoelétrica e espalhamento a ultrabaixo ângulo.

Como já mostrado nos capítulos anteriores, a difração em cristais perfeitos é caracterizada pela medida da forma da curva da intensidade difratada em função do ângulo de difração. O gráfico correspondente é chamado de perfil de difração ("rocking curve"). Para diferentes posições angulares no perfil de difração, ou seja, para diferentes posições angulares do cristal analisador, dentro da condição de difração, pode-se explorar os diferentes tipos de contraste, provenientes dos três principais tipos de espalhamento, em função do tipo de amostra utilizada.

O princípio básico da técnica ICA não é novo. Um arranjo duplo cristal não dispersivo foi primeiramente utilizado para determinar o desvio angular do feixe, por refração e reflexão, ao passar por um prisma (Davis *et al.*, 1926). Outros trabalhos semelhantes explorando refração e reflexão de raios x por um prisma são encontrados na literatura (Bearden *et al.*,

1934; Fontaine & Warburton, 1985). Recentemente a idéia também foi aplicada como eliminador de harmônicos em monocromadores de luz síncrotron uma vez que para diferentes energias existem diferentes desvios angulares do feixe no prisma (Zhong, 2000). Os primeiros trabalhos aplicados a imagens utilizando o arranjo de duplo cristal não dispersivo foram os de Förster (Förster *et al.*, 1980), Podurets (Podurets *et al.*, 1989), Ingal (Ingal & Beliaevskaya, 1995) e Davis (Davis *et al.*, 1995). Mais recentemente, a ICA ressurgiu na literatura com o nome de imagem realçada por difração (IRD ou, em inglês, “diffraction-enhanced imaging – DEI”) (Chapman *et al.*, 1997) onde, na realidade, este nome é dado ao procedimento matemático de tentar extrair imagens por contraste de refração e por contraste de absorção aparente (absorção fotoelétrica + espalhamento a ultrabaixo ângulo). Entretanto, o termo acaba sendo utilizado de uma forma generalizada, na literatura recente, quando o arranjo duplo cristal não dispersivo é utilizado. Este procedimento matemático de tentar extrair imagens com três diferentes tipos principais de contraste, provenientes dos três diferentes tipos de espalhamento, tem sido aprimorado e, atualmente, é possível obter três tipos de imagem: imagem por contraste de refração, imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de espalhamento a ultrabaixo ângulo (Rigon *et al.*, 2003, Pagot *et al.*, 2003; Oltulu *et al.*, 2003; Wernick *et al.*, 2003). Vale ainda destacar que é possível também observar na ICA efeitos de contraste de fase decorrentes da coerência parcial da fonte. Tal fenômeno foi estudado por Coan (Coan *et al.*, 2005) e Pavlov (Pavlov *et al.*, 2004) e observado por Hönnicke (Hönnicke *et al.*, 2005a).

Neste capítulo apresentaremos o desenvolvimento e otimização da técnica de ICA, assim como a consolidação dessa técnica em aplicações biológicas. Como não se dispunha facilmente de fontes suficientemente coerentes no Laboratório de Óptica de Raios x e Instrumentação (LORXI / UFPR) e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS /

MCT) optou-se por utilizar este arranjo duplo cristal não dispersivo para, em uma primeira etapa, explorar as possibilidades e limitações deste tipo de experimento no LORXI e no LNLS e, em uma segunda etapa, explorar a utilização desta e outras técnicas em outras fontes de luz síncrotron, como por exemplo, o ELETTRA (Sincrotrone Trieste), onde experimentos com mais altas energias foram realizados.

4.2 Arranjo experimental, resultados e discussões

4.2.1 Medidas no LORXI

Os primeiros estudos qualitativos, na direção de aprender e desenvolver a técnica de ICA, foram realizados no LORXI. Os primeiros arranjos duplo cristal não dispersivo, com seus respectivos perfis de difração, estão esquematizados nas Figs. 17 e 18.

Foram utilizados dois arranjos para duas diferentes energias: 8 keV ($\text{CuK}\alpha$) e 17 keV ($\text{MoK}\alpha$). Para a primeira montagem, com 8 keV, foi utilizado um cristal assimétrico Si(333) para amplificar o feixe por um fator de 20 vezes ($m = 20$) de forma que o feixe amplificado iluminasse toda a amostra, dispensando o uso de transladores para amostra e detector (filme ou CCD). Um outro cristal simétrico Si(333) foi utilizado como analisador. As amostras utilizadas foram uma folha de árvore (*Prunus domestica*) e uma régua em polietileno com uma trinca. Para a montagem com 17 keV foram projetados, orientados e cortados dois cristais assimétricos Si(220), com magnificação de 5 vezes ($m = 5$) e 4 vezes ($m = 4$), montados consecutivamente, fornecendo uma magnificação final de 20 vezes. Da mesma forma que na montagem anterior, um cristal simétrico Si(220), foi utilizado como analisador. As amostras utilizadas foram um peixe de aquário e uma abelha. Para as duas energias (8 keV e 17 keV) foram obtidas ICA's para diferentes posições angulares no perfil de difração e radiografias por contraste de atenuação (RC) das diferentes amostras, como mostrado também

na Fig. 17. Nota-se que as ICA's apresentam uma quantidade muito maior de detalhes do que as RC's. Em especial, na régua de polipropileno, não se nota a trinca na RC, enquanto que a mesma está realçada nas ICA's. Nota-se também a possibilidade de realização de imagens em campo claro e campo escuro dependendo da posição angular no perfil de difração do cristal analisador em que cada ICA é obtida (Figs. 17g e 17h ou Figs. 18d e 18e).

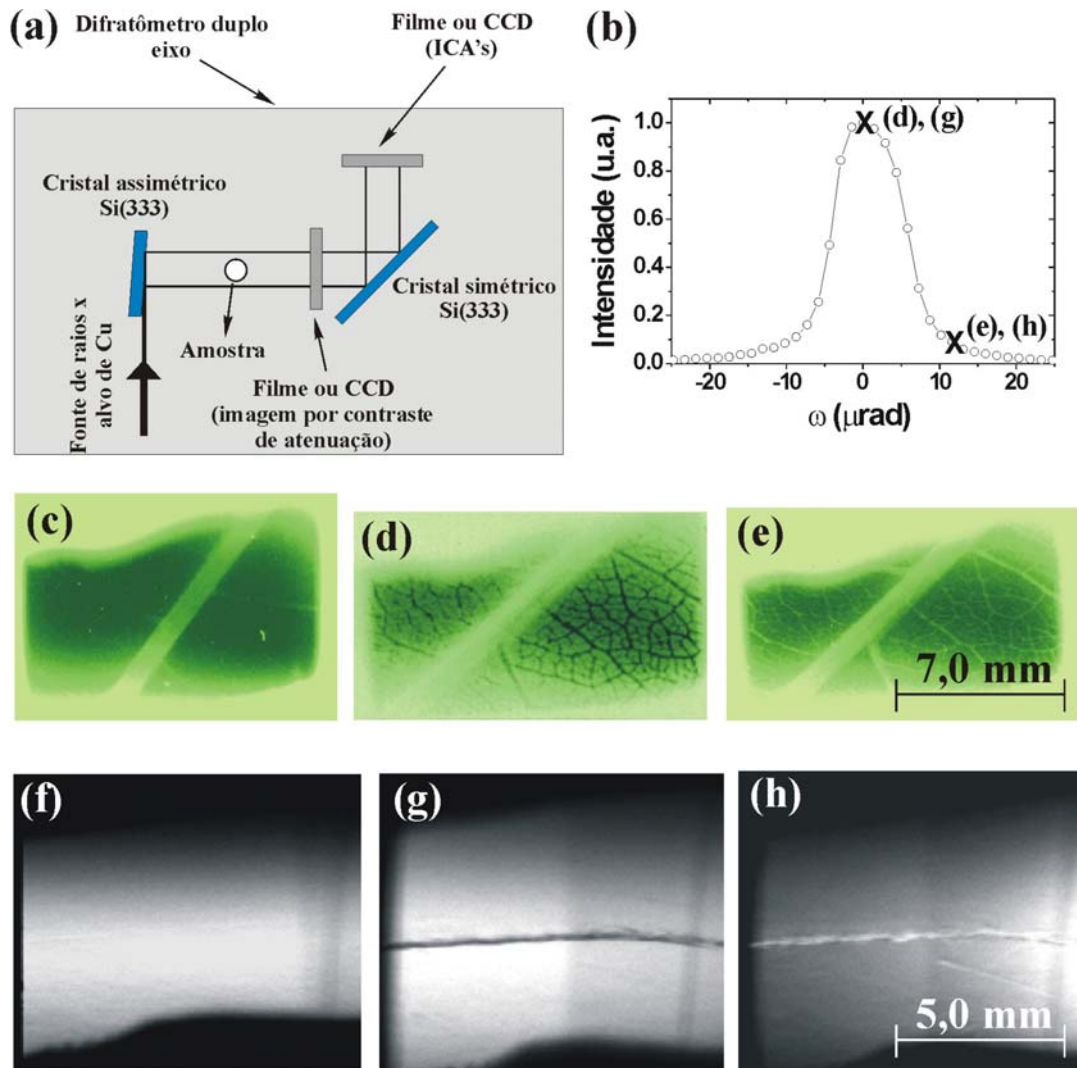


Fig. 17: (a) Montagem utilizando fonte convencional (LORXI) em 8 keV: (b) Perfil de difração indicando a posição angular onde as imagens (d), (e), (g) e (h) foram obtidas. (c) Radiografia por contraste de atenuação (RC) de uma folha de árvore (*Prunus domestica*); (d-e) Imagens por contraste de fase utilizando um cristal analisador (ICA's) da mesma folha em duas posições angulares distintas do perfil de difração. (f) RC de uma régua de polietileno com trinca; (g-h) ICA's da mesma régua em duas posições angulares distintas do perfil de difração, onde se observa a trinca com contraste invertido. Tempos de exposição: 20 minutos (Hönnicke *et al.*, 2002b).

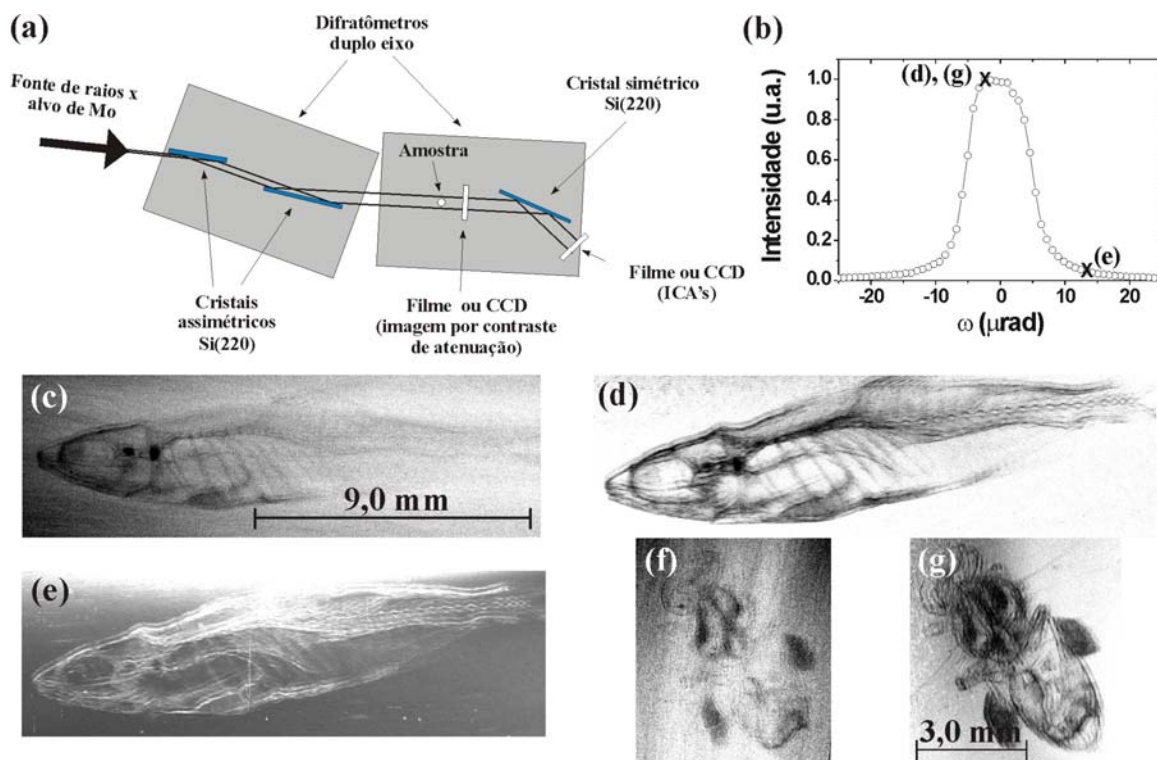


Fig. 18: (a) Montagem utilizando fonte convencional (LORXI) em 17 keV: (b) Perfil de difração indicando a posição angular onde as imagens (d), (e) e (g) foram obtidas. (c) RC de um peixe de aquário; (d-e) ICA's do mesmo peixe em duas posições angulares distintas do perfil de difração do cristal analisador; (f) RC de uma abelha e (g) ICA da mesma abelha no máximo do perfil de difração. Tempos de exposição variando de 20 minutos à 2 h.

Estes resultados (Hönnicke *et al.*, 2002b) serviram como base para um teste realizado em colaboração com o Laboratório de Tomografia (TOMOLAB) do CEFET-PR para obtenção de tomografias realçadas por difração (Evseev *et al.*, 2002) e para as medidas de ICA's no LNLS em colaboração, em uma primeira etapa, com o Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios x (IFGW/UNICAMP), com o Laboratório de Instrumentação Nuclear (COPPE/UFRJ) e com o Laboratório de Física da Radiação Gama (IF/UFRJ) e, em uma segunda etapa, com o Laboratório de Cristalografia (IF/USP).

4.2.2 Medidas no LNLS

Três experimentos foram realizados na estação experimental XRD2 do LNLS. No primeiro e no segundo experimento as montagens foram bem semelhantes entre si e também

semelhantes à montagem que realizamos com fonte convencional, no LORXI, em 8 keV. Elas estão esquematicamente representadas na Fig. 19. As energias utilizadas foram de 8 keV [para a primeira montagem, utilizando difração dos planos Si(333)] e 10,7 keV [para a segunda montagem, utilizando difração dos planos Si(444)]. As vantagens de se utilizar uma fonte síncrotron em relação a uma fonte convencional são: qualidade da fonte que apresenta alto fluxo de fótons (Φ), tamanho horizontal (σ_x) e vertical (σ_z) pequenos e baixa divergência vertical (σ'_x) e horizontal (σ'_z), ou seja, baixa emitância ($\varepsilon_x = \sigma_x \cdot \sigma'_x$; $\varepsilon_z = \sigma_z \cdot \sigma'_z$) e alta brilhância [$B = \Phi / \varepsilon_{(x \text{ ou } z)}$]. Isso se traduz em um menor tempo de exposição e uma melhor qualidade da imagem.

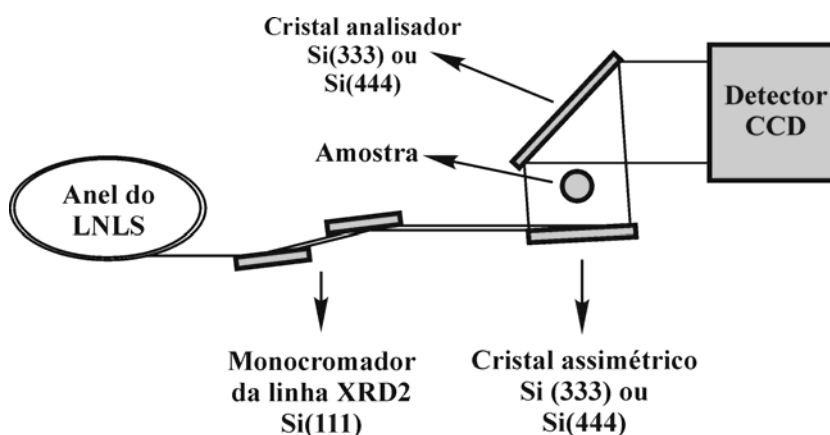


Fig. 19: Esquema da montagem experimental utilizada para obtenção de imagens por contraste de fase utilizando cristal analisador (ICA's) na estação experimental XRD2 do LNLs. As energias dos fótons de raios x utilizados foram de 8 keV [Si(333) - primeira montagem] e 10,7 keV [Si(444) - segunda montagem].

As amostras utilizadas no primeiro experimento exploratório foram uma folha de árvore e tecidos biológicos (tumor de útero, pulmão com tuberculoma, seção reta de um dente e tecido adiposo de mama). Os resultados para esta primeira montagem (Giles *et al.*, 2003b) são mostrados nas Figs. 20, 21 e 22. Nas ICA's da folha de árvore (Fig. 20) pode-se observar uma inversão de contraste (campo claro para campo escuro) para diferentes posições angulares no perfil de difração (Fig.21) do cristal analisador. Observa-se também um aumento na largura do perfil de difração quando a amostra, neste caso a folha, é inserida entre os dois

cristais (Fig. 21). Esse aumento da largura é decorrente do espalhamento (refração e espalhamento à baixo ângulo) dos raios x ao passarem pela amostra.

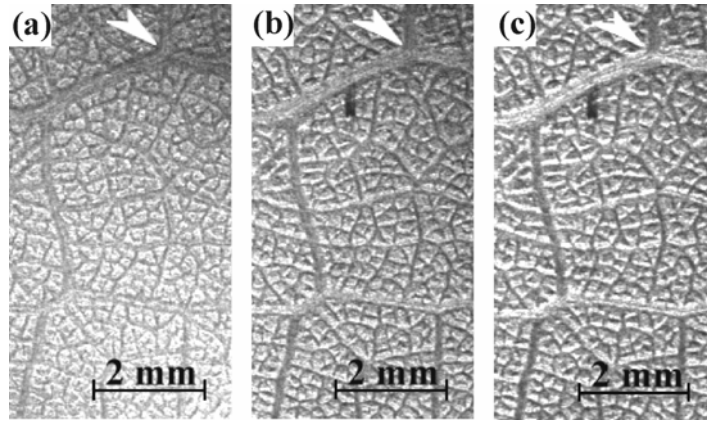


Fig. 20: (a,b,c) ICA's de uma folha de árvore em diferentes posições angulares (a,b,c) do perfil de difração (Fig. 21). A região indicada (com flechas) mostra a mudança de contraste para diferentes posições angulares. Tempo de exposição: 2 a 6 minutos.

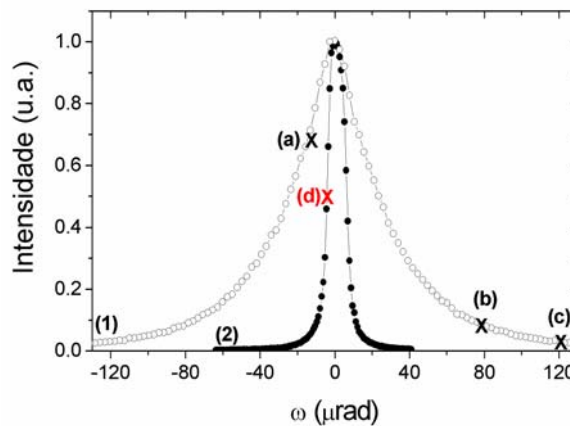


Fig. 21: Perfil de difração para o arranjo não dispersivo Si(333) em 8 keV. (1) Com amostra e, (2) sem amostra. As diferentes posições angulares onde as imagens da Fig. 20 e 22 foram obtidas (a,b,c,d) são indicadas na figura. Nota-se um alargamento no perfil de difração com amostra decorrente do espalhamento dos raios x (refração e espalhamento a ultrabaixo ângulo) ao interagir com a mesma.

Para termos um fator de comparação, radiografias por contraste de atenuação (RC's) também foram obtidas utilizando uma fonte de raios x convencional (LORXI) com tubo de anodo de Cu em foco ponto ($0,4 \times 1 \text{ mm}^2$) e operado em 10 kV x 2,5 mA. Na Fig. 22 é mostrada a imagem obtida para o tecido de tumor de útero. Observa-se que a ICA utilizando

luz síncrotron apresenta um maior número de detalhes na imagem (região do tumor) quando comparado com a RC utilizando uma fonte convencional.

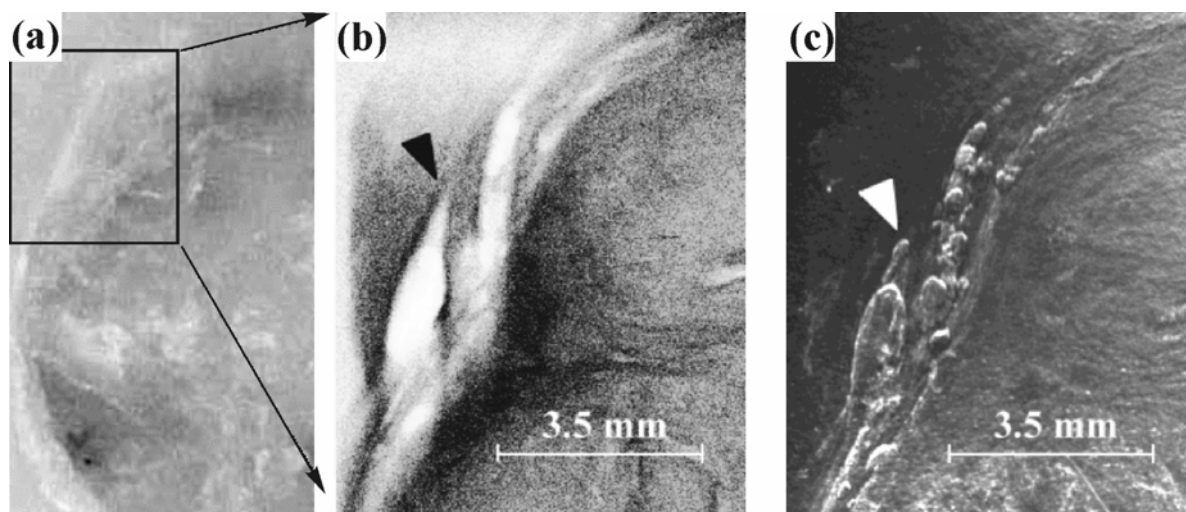


Fig. 22: Imagem de um tumor de útero. (a) Fotografia da amostra indicando a região selecionada para realização das imagens com raios x. (b) RC utilizando uma fonte convencional. (c) ICA obtida no flanco do perfil de difração (50% da intensidade máxima), em ângulos menores [posição (d) Fig. 21] onde se nota que a região tumoral (indicada por flechas, nas Figs. 22b e 22c) apresenta muito mais detalhes do que a radiografia convencional.

No segundo experimento, em 10,7 keV, foi explorado um problema biológico: a estrutura de cristalinos sadios e doentes (com catarata) de olhos de mamíferos (Antunes *et al.*, 2005a; Antunes *et al.*, 2005b). A catarata é caracterizada pela degeneração da transparência do cristalino, que passa a ficar opaco à luz visível. O estudo microscópico das transformações da estrutura do cristalino é o motivo de tentar estudá-lo utilizando ICA's. Os resultados obtidos estão na Fig. 23 e mostram uma diferença entre a estrutura do cristalino sadio e doente. O cristalino sadio (Fig. 23a) é caracterizado por estruturas concêntricas do tipo “casca de cebola”, enquanto que no cristalino doente (Fig. 23b) esta estrutura desaparece completamente.

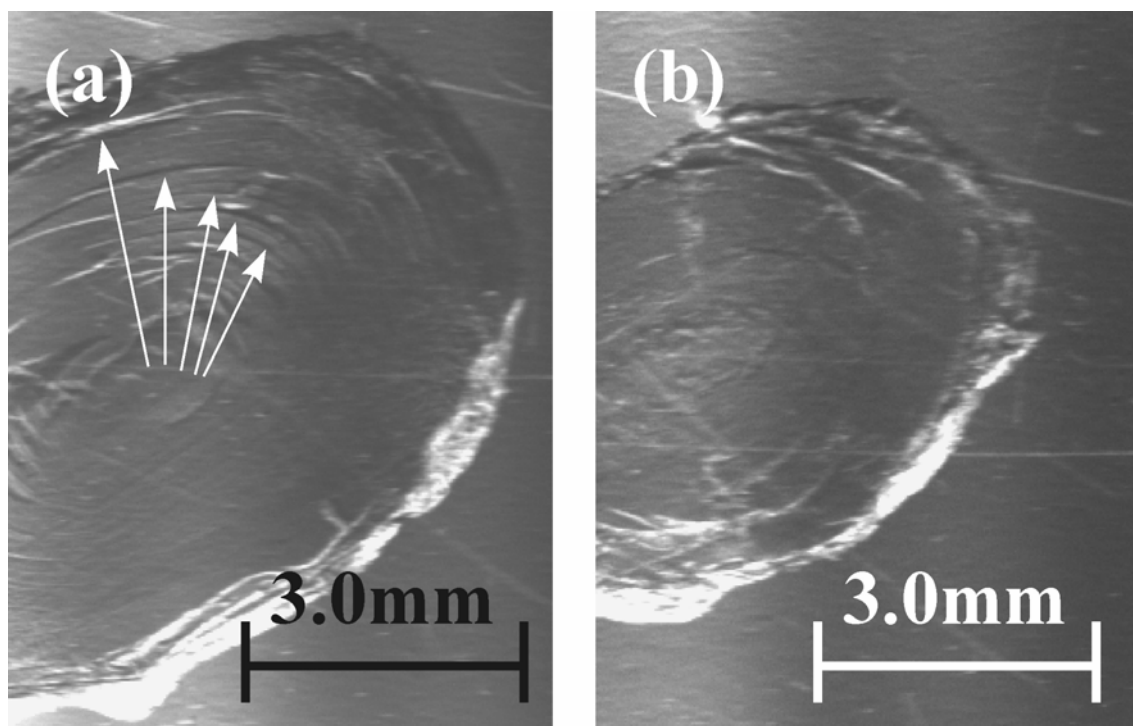


Fig. 23: ICA's obtidas no flanco do perfil de difração (ângulos maiores) de cristalinos de cachorro [10,7keV, Si(444)]. (a) Cristalino sadio, onde as estruturas concêntricas do tipo “casca de cebola” são indicadas com flechas. (b) Cristalino com catarata mostrando a completa ausência dessas estruturas.

Um outro experimento realizado foi o de tentar utilizar um feixe paralelo e longas distâncias entre amostra e detector, feito também na estação XRD2 do LNLS, tentando obter imagens pelo método da propagação no regime de detecção de bordas. Entretanto não foi obtido grande sucesso devido a vários fatores, entre eles: baixo fluxo de fótons do LNLS para mais altas energias (14 keV), baixa coerência da fonte, baixa eficiência e baixa resolução espacial do detector CCD utilizado. Para se obter uma imagem com boa estatística, com esta montagem, estima-se seriam necessárias pelo menos 48 h de exposição para cada amostra.

Realizamos então um experimento onde foi explorado o uso de transladores de alta precisão. Dois pares de cristais monolíticos simétricos do tipo "channel-cut" foram projetados, orientados e cortados para a difração dos planos Si(333) e para trabalhar em 10 keV com um tamanho de feixe de $2 \times 20 \text{ mm}^2$. A montagem realizada com esses dois pares de cristais, em um arranjo 4C não dispersivo (Bonse & Hart, 1965; Bonse & Hart, 1966) é mostrada na Fig.

24. Como nas montagens anteriores, o monocromador da linha atua como pré-monocromador, o primeiro par monolítico atua como primeiro cristal e o segundo par monolítico atua como cristal analisador. O perfil de difração do cristal analisador está apresentado na Fig. 25. As principais vantagens de se utilizar cristais monolíticos simétricos do tipo "channel-cut", ao invés de cristais comuns com apenas uma difração (lâminas), são: a) maior definição do perfil de difração (Bonse & Hart, 1965) devido a dupla difração; b) o feixe de saída (difratado) está na direção do feixe de entrada, facilitando a montagem dos transladores para amostra e detector, que ficam montados um paralelo ao outro. Em relação ao uso de cristais assimétricos, a principal vantagem é que o presente arranjo experimental elimina o uso de grandes cristais analisadores livres de tensão e mantém a coerência do feixe (Espeso *et al.*, 1998; Souvorov *et al.*, 1999).

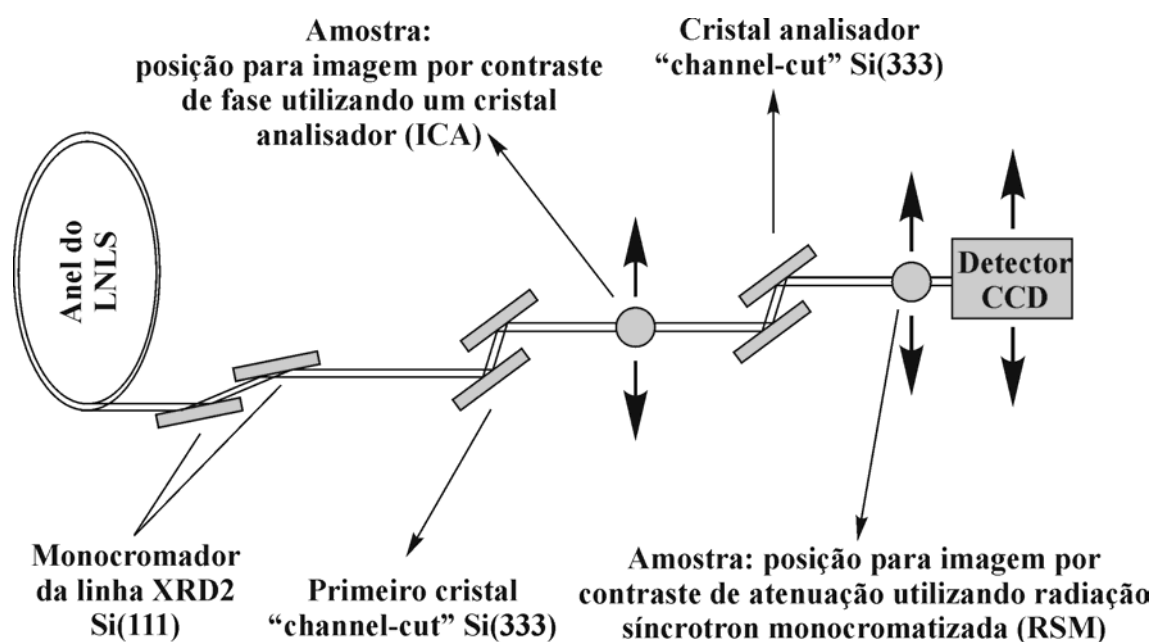


Fig. 24: Montagem experimental utilizando dois cristais monolíticos do tipo "channel-cut" para realização de ICA's e de radiografias por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM) em 10 keV, na estação XRD2 do LNS. Os transladores para amostra e detector são acoplados e a faixa de translação total era de 25 mm.

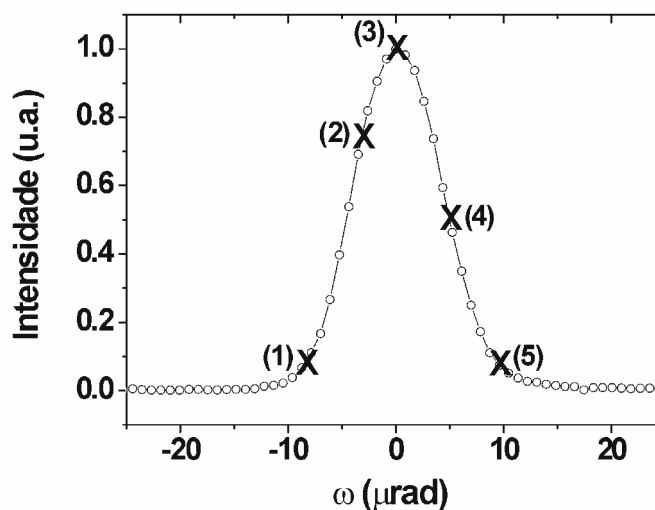


Fig. 25: Perfil de difração do cristal analisador “channel-cut” Si(333) em 10 keV, mostrando as posições angulares (1-5) onde as imagens foram adquiridas.

Para este experimento foram utilizadas amostras biológicas (COPPE/UFRJ) cujos resultados foram publicados recentemente (Rocha *et al.*, 2005a, Rocha *et al.* 2005b), e amostras padrão para estudos qualitativos e quantitativos dos princípios da técnica. Para a confecção das amostras padrão, foram utilizados o polipropileno e a parafina, que atenuam pouco os raios x nessa energia (10 keV). Para um estudo qualitativo, uma amostra constituída de discos de polipropileno imersos em parafina foi construída. Isso porque para a energia de 10 keV o polipropileno (C₃H₆) e a parafina (C₁₇H₃₆) apresentam coeficientes de atenuação (μ) semelhantes. ICA e radiografia por contraste de atenuação (RC) com fonte convencional, desta amostra, são mostradas na Fig. 26. Observa-se que as bordas dos discos de polipropileno não aparecem na RC, enquanto são claramente vistas na ICA. Se observarmos com cuidado, existem duas regiões mais escuras na radiografia convencional, exatamente onde se encontram os discos. Isto acontece por que a parafina, antes de se solidificar, se acumula um pouco mais sobre os discos (por tensão superficial), fazendo com que a espessura da mesma seja maior nessa região e, conseqüentemente, gerando um contraste por atenuação

maior nessas regiões. Estes resultados mostraram a potencialidade do método em visualizar dois objetos de materiais distintos, mas com o coeficiente de atenuação muito próximos (“attenuation-matched materials”).

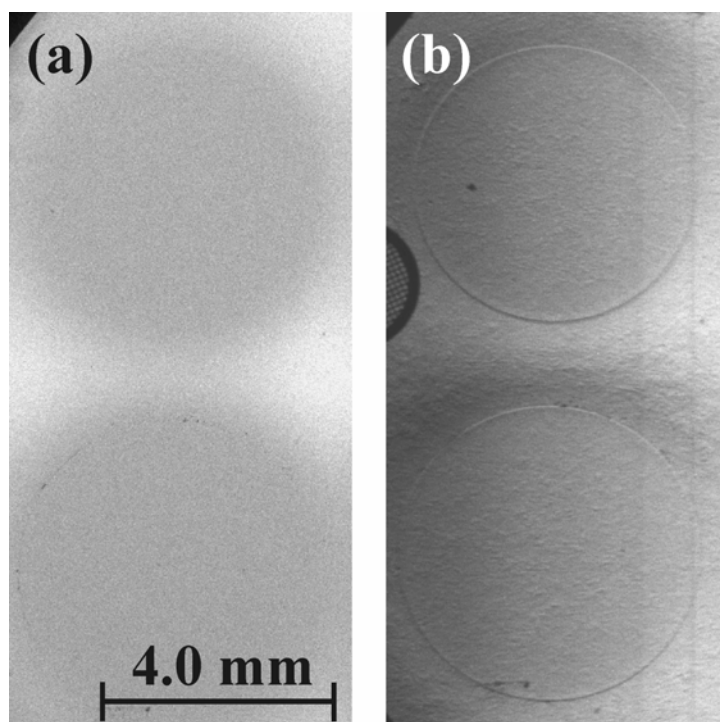


Fig. 26: Imagens dos discos de polipropileno imersos em parafina. (a) Radiografia por contraste de atenuação (RC) (anodo de Cu, 10 kV x 2,5 mA) e (b) ICA obtida no flanco do perfil de difração (posição 4, Fig. 25) onde as bordas dos discos de polipropileno aparecem bem definidas.

Para os estudos quantitativos, um tubo de polipropileno, colado sobre uma folha de papel, foi utilizado com o objetivo de estudar, nas imagens obtidas, efeitos de absorção fotoelétrica e refração, provenientes principalmente do tubo de polipropileno, e espalhamento a ultrabaixo ângulo proveniente das fibras de papel. ICA's, radiografias por contraste de atenuação (RC) utilizando fontes convencionais e radiografias por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM) foram obtidas e comparadas entre si. Estudos quantitativos das propriedades das ICA's, RC e RSM (contraste, relação sinal ruído e visibilidade das bordas dos objetos) também foram desenvolvidos e serão mostrados um pouco mais adiante. Para esse estudo precisamos definir aqui quatro quantidades: contraste de

área (C), relação sinal ruído para a área (SNR_{area}), visibilidade das bordas dos objetos (contraste nas bordas, V) e relação sinal ruído para a borda (SNR_{borda}). Estas quantidades são definidas de acordo com Pagot (Pagot *et al.*, 2005) e Hönnicke (Hönnicke *et al.*, 2005a) da seguinte forma:

$$C = \frac{\langle I_{obj} \rangle - \langle I_{backg} \rangle}{\langle I_{backg} \rangle} \quad (8)$$

$$SNR_{area} = \frac{\langle I_{obj} \rangle - \langle I_{backg} \rangle}{\sqrt{\sigma_{obj}^2 + \sigma_{backg}^2}} \quad (9)$$

$$V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (10)$$

$$SNR_{borda} = \frac{I_{max} - I_{min}}{\sqrt{2} \cdot \sigma_{backg}} \quad (11)$$

onde $\langle I_{obj} \rangle$ e $\langle I_{backg} \rangle$ são as intensidades médias de uma dada área do objeto e do fundo (imagem do feixe sem o objeto – “background”), respectivamente. σ_{obj} e σ_{backg} são os desvios padrão de I_{obj} e I_{backg} , respectivamente. Finalizando, I_{max} e I_{min} são: intensidade média máxima e intensidade média mínima em torno da borda do objeto, respectivamente.

Voltando às imagens, a RC e a RSM do tubo de polipropileno estão mostradas na Fig. 27, em conjunto com os perfis medidos e simulados das suas seções transversais. A RC foi obtida utilizando uma fonte convencional (anodo de Cu – 10 kV x 2,5 mA) em foco ponto ($0,4 \times 1,2 \text{ mm}^2$) com a amostra em contato com o detector CCD, ambos a 1 m de distância da fonte. A RSM foi obtida com o tubo de polipropileno colocado na posição horizontal (aproveitando as vantagens da pequena divergência vertical da fonte síncrotron), logo após os cristais, em contato com o CCD, como mostrado na Fig. 24. As duas imagens foram obtidas com as mesmas intensidades médias ($\langle I_{obj} \rangle$ e $\langle I_{backg} \rangle$). Os perfis simulados foram obtidos considerando o feixe incidente como uma onda plana e monocromática (10 keV) sendo

atenuado pela amostra. Os valores encontrados para contraste C , SNR_{area} , V e SNR_{borda} para a RC são maiores do que os valores obtidos para a RSM (TABELA II). Isso era esperado devido à maior cromaticidade do feixe proveniente da fonte convencional. Se observarmos a Fig. 27c, vemos que existe também uma diferença em intensidade entre os perfis medido e calculado da seção transversal da imagem da Fig. 27a devido à cromaticidade do feixe. Isso significa que as baixas energias (abaixo de 10 keV) também estão contribuindo para o perfil/contraste da imagem. Ainda sobre a Fig. 27c, observa-se também que existe uma diferença na posição no CCD entre o perfil calculado e o perfil medido da seção transversal da imagem. Isso ocorre devido à grande divergência do feixe proveniente da fonte convencional.

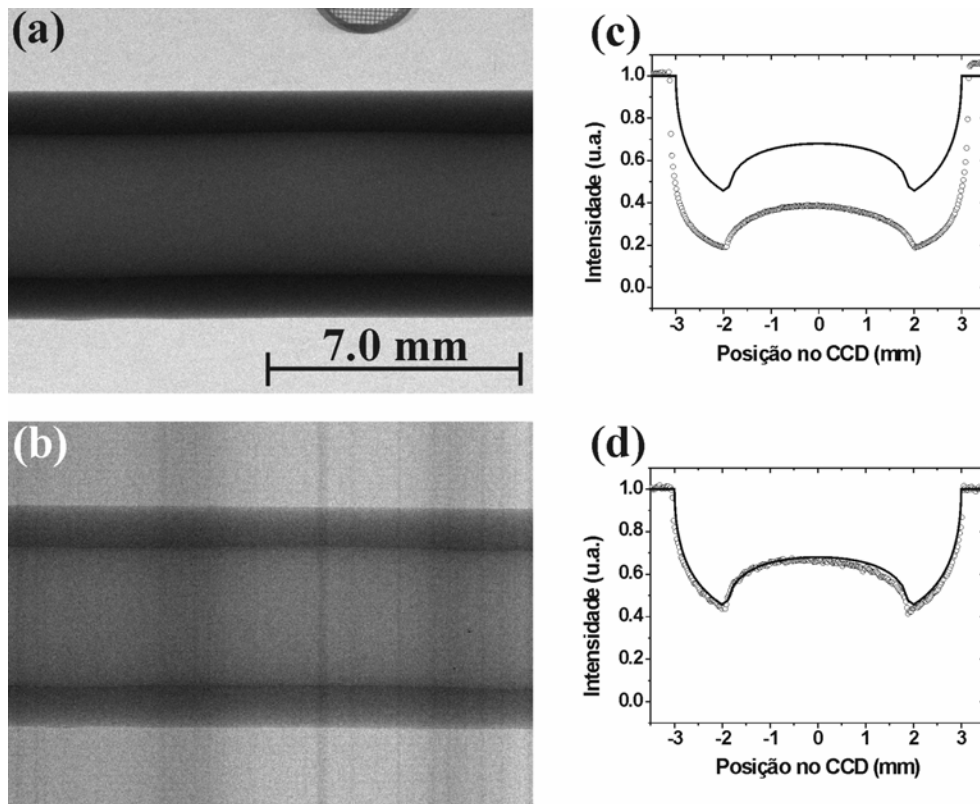


Fig. 27: (a) Radiografia por contraste de atenuação (RC) utilizando fonte convencional (anodo de Cu – 10 kV x 2,5 mA) e (b) Radiografia por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM) (10 keV) de um tubo de polipropileno. (c) e (d) são os perfis medidos (o), e calculados (-), das seções transversais das imagens (a) e (b), respectivamente.

Analisando agora os perfis medidos e calculados da seção transversal da RSM (Fig. 27d), vemos que os dois perfis concordam quase perfeitamente. Isso porque a divergência vertical (σ_x') e a cromaticidade do feixe ($\Delta\lambda/\lambda$) incidente sobre a amostra eram de 40 μrad e 7.10^{-5} , respectivamente. Isso significa que, neste caso, o feixe pode ser considerado com uma onda plana e monocromática. Por essas razões é que a RSM e a tomografia por contraste de atenuação com radiação síncrotron monocromatizada são ferramentas muito melhores do que a RC e a tomografia com fontes convencionais.

Técnica	Contraste (C)	SNR_{area}	Visibilidade (V)	SNR_{borda}
RC	-0,73	-7,9	0,28	5,90
RSM	-0,40	-2,4	0,10	1,22

TABELA II: Contraste (C), relação sinal ruído para a área (SNR_{area}), visibilidade das bordas dos objetos (V) e relação sinal ruído para as bordas (SNR_{bordas}) para a radiografia por contraste de atenuação (RC) utilizando fonte convencional e radiografia por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM). Os valores para V e SNR_{borda} foram obtidos a partir da borda superior do tubo nas Figs. 27a e 27b.

Estudos quantitativos sobre ICA's e imagens realçadas por difração (IRD's) foram também realizados com a mesma amostra (tubo) usada nas radiografias por contraste de atenuação. ICA's foram obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração com o tubo colocado na posição horizontal (sensível à ICA) e na posição vertical (não sensível à ICA). Nas Figs. 28a e 28b são mostradas ICA's obtidas no máximo do perfil de difração e na posição angular a 10% da intensidade máxima (posições 3 e 5 na Fig. 25). As bordas do tubo e a estrutura dos aglomerados de fibras de papel são realçadas nas ICA's quando comparadas com a RC e a RSM mostradas na Fig. 27. Os aglomerados de fibras de papel não são individualmente vistos devido a baixa resolução espacial do detector CCD utilizado ($22,5 \times 22,5 \mu\text{m}^2$). Estes aglomerados podem ser vistos utilizando um detector bidimensional (CCD ou filme) de mais alta resolução (Hönnicke *et al.*, 2005b).

Uma ICA obtida no máximo do perfil de difração apresenta contraste proveniente do espalhamento a ultrabaixo ângulo, refração e absorção. A superposição desses efeitos pode resultar em uma interpretação ambígua da imagem que pode ser resolvida empregando um processamento matemático adequado, como a IRD (Chapman *et al.*, 1997). ICA's obtidas nos flancos do perfil de difração (posições 2 e 4, Fig. 25) são normalmente utilizadas em conjunto com o procedimento matemático de IRD para obter imagens por contraste de refração e imagens por contraste de absorção aparente (Figs. 28c e 28d). O procedimento matemático utilizado para obter estes tipos de imagem está detalhado no apêndice B.

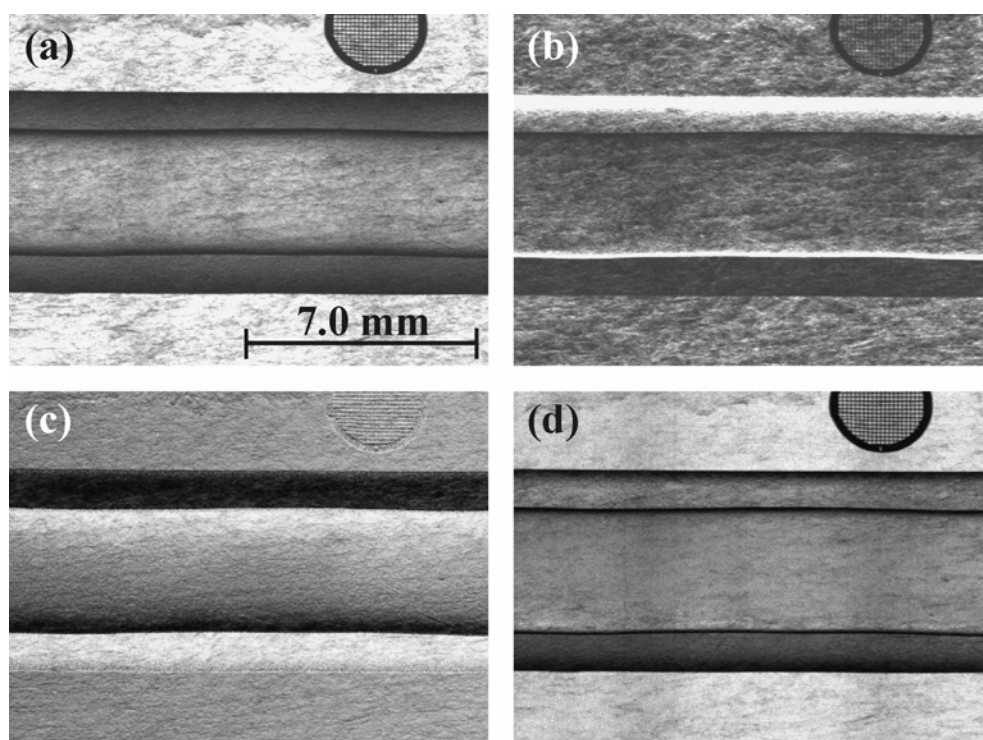


Fig. 28: ICA's e imagens realçadas por difração (IRD's) do tubo de polipropileno. (a) e (b) ICA's obtidas no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 25) e a 10% do máximo (posição 5, Fig. 25). (c) imagem por contraste de refração e (d) imagem por contraste de absorção aparente obtidas pelo algoritmo de IRD.

A imagem por contraste de refração, de uma forma geral, representa apenas o contraste proveniente dos feixes desviados angularmente por refração na amostra. Isto explica porque a estrutura dos aglomerados de fibras de papel, que apresentam principalmente contraste por espalhamento a ultrabaixo ângulo, quase desaparecem na imagem da Fig. 28c.

Quase que somente o tubo de polipropileno e a grade de Cu (no canto superior direito das imagens), que também apresenta contraste por refração, aparecem na Fig. 28c.

A imagem por contraste de absorção aparente apresenta contraste proveniente da absorção e espalhamento a ultrabaixo ângulo, isto significa que na Fig. 28d deveríamos observar somente o perfil de atenuação do tubo e da grade de Cu e a estrutura dos aglomerados de fibras de papel. Entretanto isso não é inteiramente verdade. Próximo às bordas do tubo os desvios do feixe, por refração, atingem os seus maiores valores (da ordem de dezenas de μrad) e conseqüentemente a imagem por absorção aparente acaba exibindo também contraste de refração. Isso ocorre porque no algoritmo IRD a variação da intensidade no perfil de difração, em relação ao desvio angular do feixe ao passar pela amostra, é considerada linear. Entretanto, esse comportamento linear ocorre somente em um pequeno intervalo angular (da ordem de décimos de μrad), próximo dos flancos do perfil de difração (posições 2 e 4 na Fig. 25), onde o perfil de difração (aproximadamente gaussiano) é linear. Logo, a imagem por absorção aparente é similar a imagem obtida no máximo do perfil de difração. Entretanto, ela aparece um pouco assimétrica pelo fato da imagem de um dos flancos (posição 2, Fig. 25) não ter sido obtida exatamente a 50% da intensidade máxima.

Na Fig. 29 são mostrados os perfis medidos e calculados das seções transversais das ICA's e IRD's da Fig. 28. A concordância entre os perfis medidos e calculados mostra a confiabilidade no arranjo experimental. Estas simulações foram feitas considerando, novamente, o feixe de raios x como uma onda plana e monocromática sendo atenuada e, neste caso, também refratada pela amostra. Para simular as imagens em diferentes posições angulares do perfil de difração, este último foi considerado gaussiano com uma largura à meia altura de $7 \mu\text{rad}$ e o tamanho de "pixel" teórico foi de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. O procedimento utilizado é similar ao utilizado por Protopopov (Protopopov & Sobota, 2002).

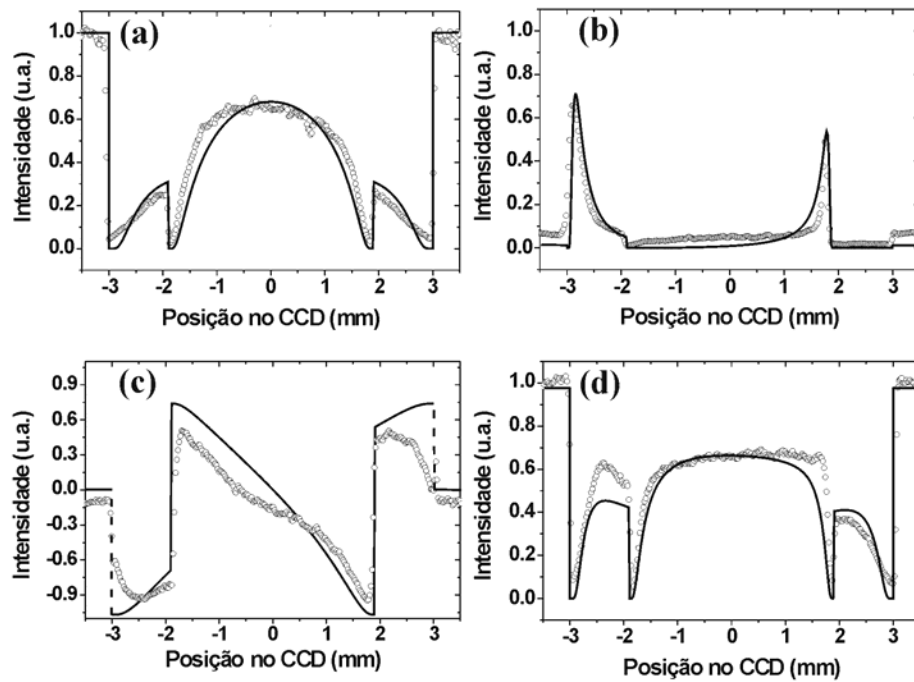


Fig. 29: Perfis medidos (o) e calculados (-) das seções transversais das imagens da Fig. 28. (a) e (b) Seções transversais das ICA's obtidas nas posições 3 e 5 do perfil de difração da Fig. 25. (c) e (d) Seções transversais das IRD's.

O contraste (C), a SNR_{area} , a V e a SNR_{borda} de todas ICA's e IRD's obtidas são mostrados na TABELA III. Em geral, as ICA's foram obtidas com diferentes intensidades médias, dependendo da posição angular no perfil de difração. Contudo, o tempo de exposição para a imagem com objeto e sem objeto (imagem de fundo – “background”) foi o mesmo para praticamente todas as medidas.

Alguns aspectos devem ser observados. O primeiro deles é que os valores de C e de SNR_{area} para as ICA's e IRD's (TABELA III) apresentam praticamente a mesma ordem de grandeza dos valores encontrados para a RC e RSM (TABELA II). Contudo, a visibilidade das bordas dos objetos (V) para as ICA's e IRD's apresentam valores muito maiores do que os valores encontrados para a RC e RSM'. Isso pode também ser observado qualitativamente pelas Figs. 28 e 29 mostrando que as ICA's e IRD's são muito sensíveis às bordas dos objetos. Pode-se notar, ainda, que o contraste de área (C) e a relação sinal ruído para a área

(SNR_{area}), para a imagem obtida na posição 5 do perfil de difração da Fig. 25, apresentam valores positivos. Isso porque, neste caso, a intensidade média do objeto é maior do que a intensidade média do “background” (imagem em campo escuro). Também a SNR_{borda} apresenta um valor muito maior do que o encontrado para as outras imagens, devido ao tempo de exposição da imagem de fundo (“background”) que foi vinte vezes maior do que a imagem com objeto (σ_{backg} torna-se pequeno - equações 9 e 11). Essa última observação mostra o quanto é importante o tempo de exposição da imagem a fim de se obter uma boa relação sinal ruído, isto é o tempo de exposição da imagem sem o objeto (“background”) deve ser pelo menos dez vezes maior do que o da imagem com o objeto.

Técnica		Contraste (C)	SNR_{area}	Visibilidade (V)	SNR_{borda}
ICA (posição 3, Fig.24)		-0,54	-1,70	0,92	7,20
ICA (posição 4, Fig. 24)		-0,39	-0,89	0,81	5,50
ICA (Posição 5, Fig. 24).		4,72	0,49	0,83	140
IRD	IAA	-0,48	-1,90	0,87	5,73
	IR	0,71	-0,15	0,89	-2,69

TABELA III: Contraste para a área (C), relação sinal ruído para a área (SNR_{area}), visibilidade das bordas dos objetos (V) e relação sinal ruído para a borda (SNR_{borda}) das ICA's e IRD's. Os valores de V e SNR_{borda} foram obtidos da borda superior do tubo nas imagens. IAA e IR são a imagem por contraste de refração e imagem por contraste de absorção aparente, respectivamente.

Para mostrar que o arranjo experimental de ICA é sensível somente no plano vertical de espalhamento, imagens com o tubo de polipropileno na posição vertical (para desviar o feixe no plano de espalhamento horizontal) também foram realizadas em diferentes posições angulares do perfil de difração do cristal analisador. As imagens são idênticas para qualquer posição angular no perfil de difração, indicando que a ICA não é sensível no plano horizontal de espalhamento. Por outro lado a imagem (Fig. 30) apresenta muito mais detalhes que as

radiografias por contraste de atenuação (Fig. 27) porque o cristal analisador elimina o espalhamento no plano vertical de espalhamento. A estrutura dos aglomerados de fibras de papel também são visualizadas.

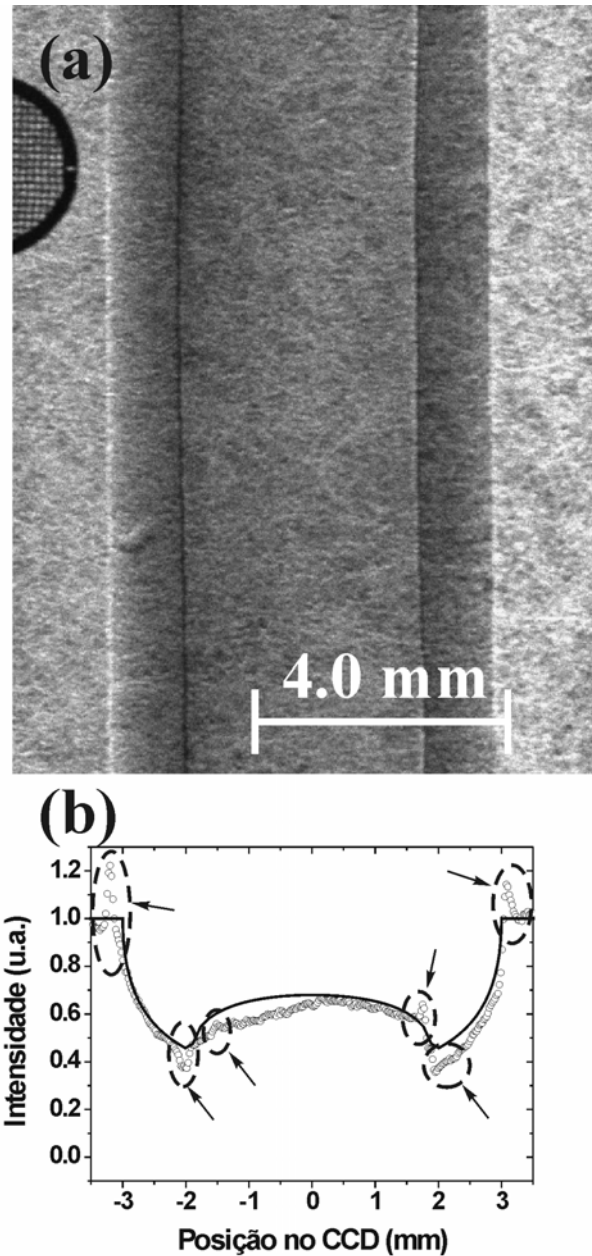


Fig. 30: ICA do tubo de polipropileno colocado na posição vertical mostrando que a ICA não é sensível no plano horizontal de espalhamento. Contudo, efeitos de realce de borda podem ser vistos como indicado por flechas no perfil da seção transversal da imagem mostrado em (b) e representado por círculos abertos. Isso não era esperado teoricamente, como mostrado pelo perfil calculado da seção transversal da imagem (representado por linha contínua).

Outro detalhe interessante está indicado por flechas no perfil da seção transversal da imagem na Fig. 30b. Esses detalhes são, provavelmente, realces de borda decorrentes da combinação do método da propagação (no regime de detecção de bordas) com o método de ICA. Esses detalhes não são previstos no perfil calculado, supondo uma imagem por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM). Esses detalhes aparecem devido a grande distância da fonte ao objeto (20 m), do pequeno tamanho horizontal da fonte (850 μm) e da distância da amostra ao detector (30 cm), estando relacionados a uma mudança abrupta da fase (Coan *et al.*, 2005).

A grade de Cu, presente em algumas imagens, foi utilizada para se estimar a resolução espacial do arranjo experimental. Isso foi feito contando o número de “pixels” entre dois detalhes, escuro e claro nas imagens. Uma resolução espacial de 22,5 x 22,5 μm^2 foi encontrada e está limitada ao tamanho do “pixel” do detector CCD utilizado.

Os resultados obtidos utilizando fontes convencionais e o síncrotron do LNLS foram realmente promissores no sentido que conseguimos evidenciar detalhes e contraste não alcançados utilizando radiografia convencional. Além do mais consolidamos um arranjo experimental com dois cristais simétricos monolíticos do tipo “channel-cut”, que pode ser utilizado como um experimento definitivo para realização de radiografias por contraste de fase no LNLS. Entretanto, altas energias com boa qualidade de fonte (baixa emitância e alta brilhância) não existem no LNLS e são ferramentas básicas para execução de radiografias de aplicação prática em amostras mais atenuantes. Além do mais, com fontes de alta qualidade torna-se também possível realizar imagens por contraste de fase pelo método da propagação. Por este motivo submetemos um projeto para o ELETTRA (síncrotron italiano) para realizar medidas de radiografias de raios x de alto contraste. O projeto foi julgado, aprovado e

executado com o financiamento do "ICTP/ELETTRA User's Program". Os resultados obtidos serão detalhados na próxima seção.

4.2.3 Medidas no ELETTRA

Algumas montagens foram planejadas e projetadas para serem realizadas no ELETTRA. Pela exigüidade do tempo de feixe cedido foi possível executar apenas uma das montagens programadas, como mostrado na Fig. 31. O feixe de raios x é pré-monocromatizado pelo monocromador duplo cristal Si(111) da estação experimental SYRMEP ("synchrotron radiation for medical physics") em uma energia de 17,4 keV. Este feixe chega sobre um cristal monocromador assimétrico Si(220) (o mesmo utilizado nas montagens preliminares no LORXI) com um tamanho de aproximadamente $4 \times 20 \text{ mm}^2$, sendo então, expandido por um fator 4 ($m = 4$) atingindo a amostra com um tamanho final de $16 \times 20 \text{ mm}^2$. Um cristal analisador simétrico Si (220) completa a montagem, em um arranjo não dispersivo, com o primeiro cristal assimétrico. Este arranjo duplo cristal foi também montado sobre um difratômetro duplo eixo (Rodrigues *et al.*, 1987), independentemente do monocromador da linha, para assegurar estabilidade termo-mecânica do conjunto. Além das ICA's, tornou-se possível também realizar imagens por atenuação (RSM) e pelo método da propagação no regime de detecção de bordas, como também indicado na Fig. 31. Isso é possível devido a boa qualidade da fonte. Para estabelecer se é possível realizar imagens com esse tipo de técnica existe uma grandeza chamada de comprimento transversal de coerência (l_t) definida por:

$$l_t = \frac{\lambda D}{2\sigma_x} \quad (12)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, D é a distância da fonte até a amostra e σ_x é o tamanho da fonte. Se a resolução espacial do sistema de detecção é da ordem de l_t

torna-se possível realizar imagens pelo método da propagação no regime de detecção de bordas, se não existirem elementos óticos na linha que deteriorem a coerência do feixe, como por exemplo, espelhos e janelas de berilo não polidas. Para a linha SYRMEP do ELETTRA os parâmetros da equação (12), para 17,4 keV, são: $\lambda = 0,07$ nm, $D = 25$ m e $\sigma_x = 100$ μ m. Isso nos fornece um $l_t = 10$ μ m. Como a detecção das imagens foi realizada utilizando um detector CCD de 2048 x 2048 "pixels" com 3,5 x 3,5 μ m² cada, torna-se possível realizar imagens pelo método da propagação no regime de detecção de bordas.

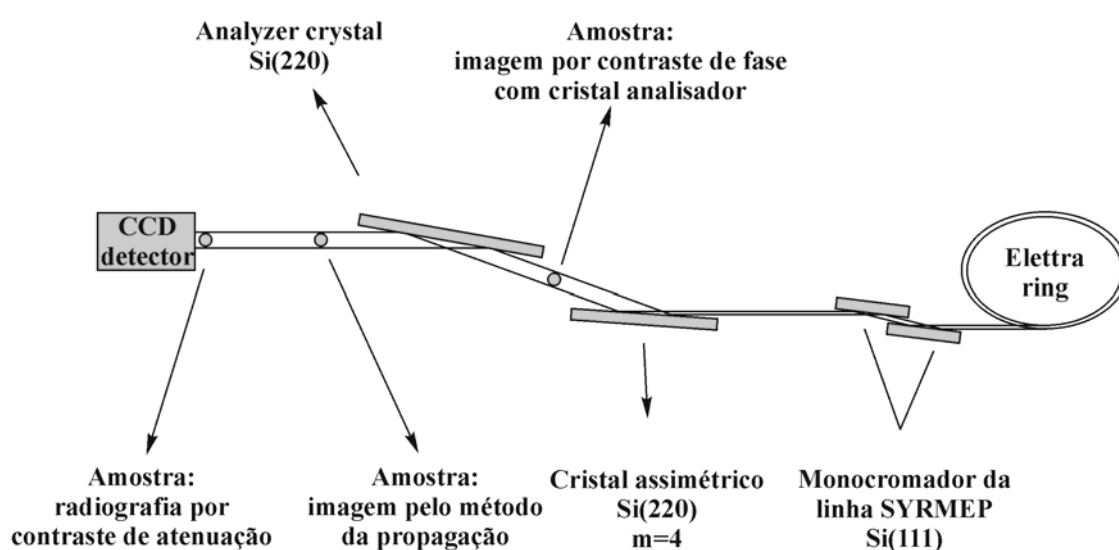


Fig. 31: Esquema da montagem experimental realizada na estação experimental SYRMEP do ELETTRA para obtenção de ICA's em mais altas energias (17,4 keV).

Para ilustrar o método da propagação, nas Figs. 32 e 33 são mostradas imagens obtidas pelo método da propagação (regime de detecção de bordas) comparadas com ICA's obtidas no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34). Radiografias por atenuação dessas amostras não são mostradas aqui pelo fato das amostras serem transparentes aos raios x para a energia de 17,4 keV. Em todas as imagens, pode-se notar uma grande quantidade de detalhes. Entretanto, analisando qualitativamente, o contraste é maior nas ICA's. Em especial, na imagem do mosquito, alguns detalhes são identificados na figura. Com certeza não podem ser comparados com imagens realizadas com microscopia eletrônica de varredura, contudo, partes internas podem ser vistas. Talvez, estudos futuros com tomografia de raios x por

contraste de fase possam ser úteis para identificar as partes internas e ainda estudar a evolução de algum tipo de parasita dentro do mosquito.

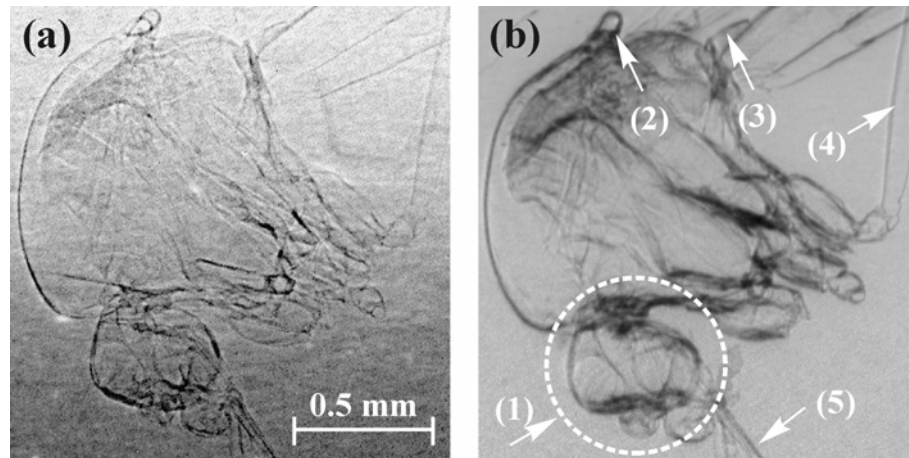


Fig. 32: Radiografias por contraste de fase do mosquito *Aedes aegypti*. (a) Imagem pelo método da propagação no regime de detecção de bordas; (b) ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3 na Fig. 34). Detalhes: (1) cabeça, (2) escutelo, (3) haltere, (4) fêmur e (5) proboscides.

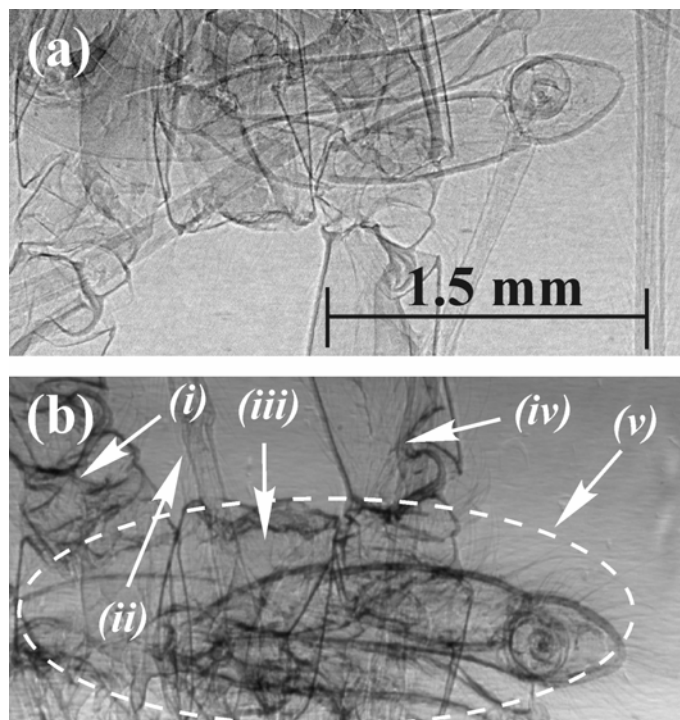


Fig. 33: (a) Imagem pelo método da propagação no regime de detecção de bordas da metade inferior de uma aranha marrom (*Loxosceles gaucho*). (b) ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34) da metade superior da mesma aranha. (i) 3ª perna, (ii) 4ª perna, (iii) parte da 2ª perna (iv) 1ª perna e (v) encefalotórax.

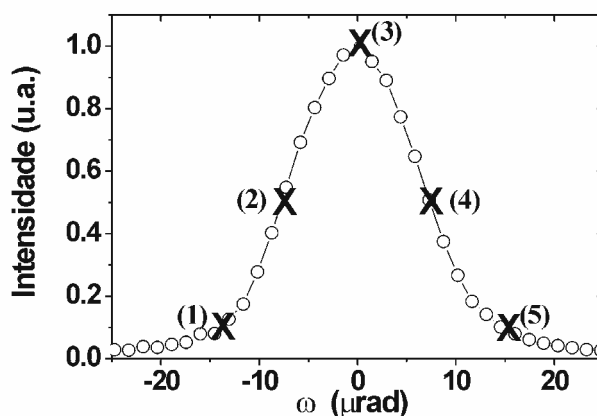


Fig. 34: Perfil de difração do cristal analisador Si(220) (Fig. 31) em 17,4 keV com a indicação das posições angulares (1-5) onde as imagens foram obtidas.

Passamos agora para os estudos somente com ICA's. Primeiramente, realizamos um estudo quantitativo utilizando a mesma amostra que utilizamos nos estudos da montagem definitiva do LNLS: tubo de polipropileno colado sobre uma folha de papel. As ICA's estão mostradas na Fig. 35 em conjunto com uma radiografia por atenuação com radiação síncrotron monocromatizada (RSM), realizada colocando a amostra logo depois dos cristais, em contato com o detector CCD (Fig. 31) e com as IRD's. As ICA's mostram muito mais detalhes do que a RSM. Como nos resultados anteriores (obtidos no LNLS), os efeitos de inversão de contraste, para diferentes posições angulares do perfil de difração, foram observados. Entretanto os aglomerados das fibras de papel são visualizados aqui devido a alta resolução espacial do detector CCD utilizado. Perfis medidos e calculados da seção transversal das imagens também foram obtidos (Fig. 36) seguindo o mesmo procedimento apresentado na seção anterior, mudando apenas a energia para 17,4 keV e, conseqüentemente, a largura à meia altura do perfil de difração (considerado gaussiano) para 12 μrad . O tamanho teórico do "pixel" foi considerado, neste caso, de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, sendo aproximadamente a resolução espacial das imagens obtidas, como será discutido no final desta seção. Os perfis calculados e medidos das seções transversais das imagens não concordaram muito bem por

várias razões: a amostra (tubo de polipropileno) não tem bordas retas, o perfil de difração do cristal analisador não é perfeitamente gaussiano e o cristal analisador estava um pouco curvado, isto é, para grandes áreas, diferentes partes da amostra estavam em diferentes posições angulares do perfil de difração do cristal analisador. Esta última justificativa é a principal desvantagem de se utilizar o arranjo com cristais assimétricos. Uma grande diferença entre os perfis calculados e medidos aparece na seção transversal da imagem por absorção aparente (indicado, por uma flecha, na Fig. 36e) justamente devido à deformação do cristal analisador que está levemente curvado.

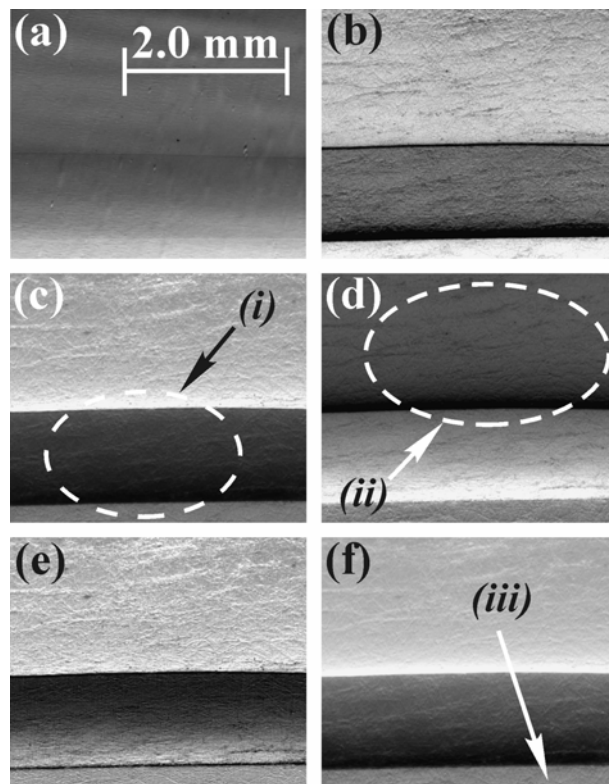


Fig. 35: Imagens da metade de baixo do tubo de polipropileno. (a) Radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (b-d) ICA's obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração [posições (3, 2 e 4) na Fig. 34]; (e, f) imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de refração, obtidas usando o algoritmo IRD. Os detalhes indicados com as flechas são: (i) a parede do tubo, (ii) dentro do tubo e (iii) fora do tubo.

Outro problema encontrado em quase todas as simulações foi na região próxima às bordas do tubo de polipropileno devido aos grandes ângulos de refração nestas regiões. Isso,

em teoria, realmente ocorre. Entretanto somente uma pequena parte do material (próximo a borda) é que desvia os raios x para estes valores grandes fazendo com que este efeito não seja observado experimentalmente. A resolução espacial deste arranjo também foi checada utilizando novamente uma grade de Cu com o mesmo procedimento descrito na seção anterior. Uma resolução espacial de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ foi encontrada e está limitada, neste caso, à óptica de conversão de raios x em luz visível no CCD utilizado.

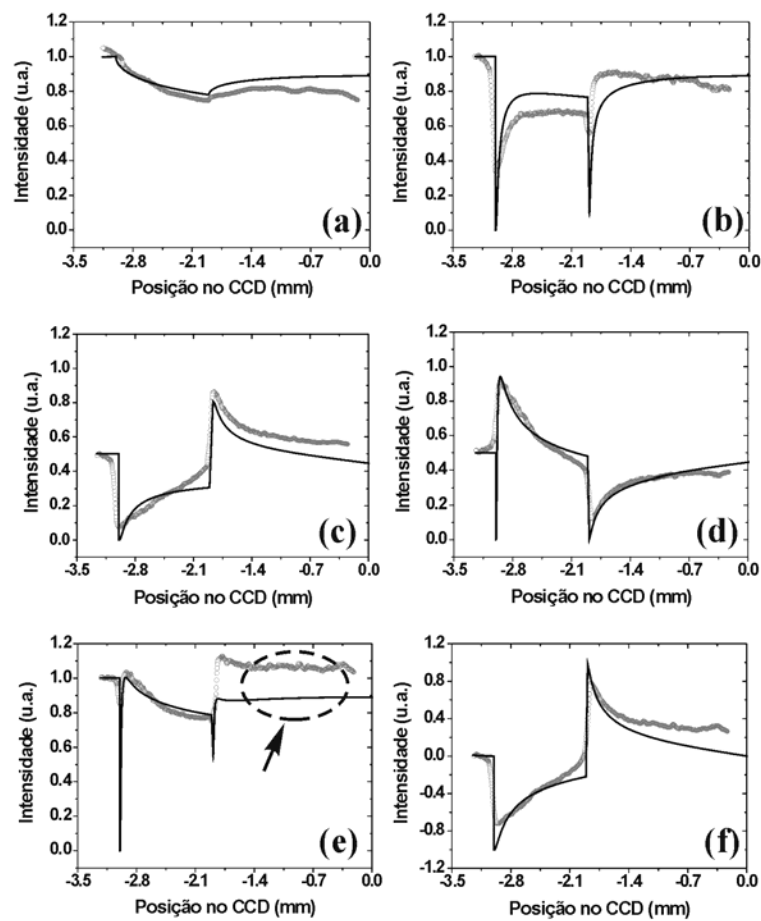


Fig. 36: Perfis medidos (círculos) e simulados (linhas) das seções transversais das imagens da Fig. 35. (a) Radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (b-d) ICA's em diferentes posições angulares do perfil de difração (posições 3, 2 e 4 na Fig. 34); (e, f) imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de refração, obtidos com o algoritmo IRD.

A última parte das medidas no ELETTRA foram as aplicações mais concretas da técnica. O estudo da anatomia de insetos é uma delas. O percevejo é um inseto que ataca as

plantações de soja, sugando a seiva de folhas e vagens. Um estudo exploratório sobre a anatomia do percevejo foi realizado com o objetivo de tentar identificar as partes internas do mesmo. As imagens estão mostradas nas Figs. 37 e 38 onde partes internas como o fêmur e o estilete foram observados. Além do mais, detalhes externos como a pinça foram também observados graças a alta resolução espacial do detector CCD utilizado. Este estudo exploratório serviu como referência para iniciar um estudo de tomografia por contraste de fase de genitálias de insetos. Espécies de insetos são identificadas pela genitália da espécie masculino, que é uma estrutura interna sendo, até o momento, somente identificada por métodos destrutivos, tornando-se necessário um trabalho demasiadamente grande no preparo das amostras para sua visualização em microscopia óptica.

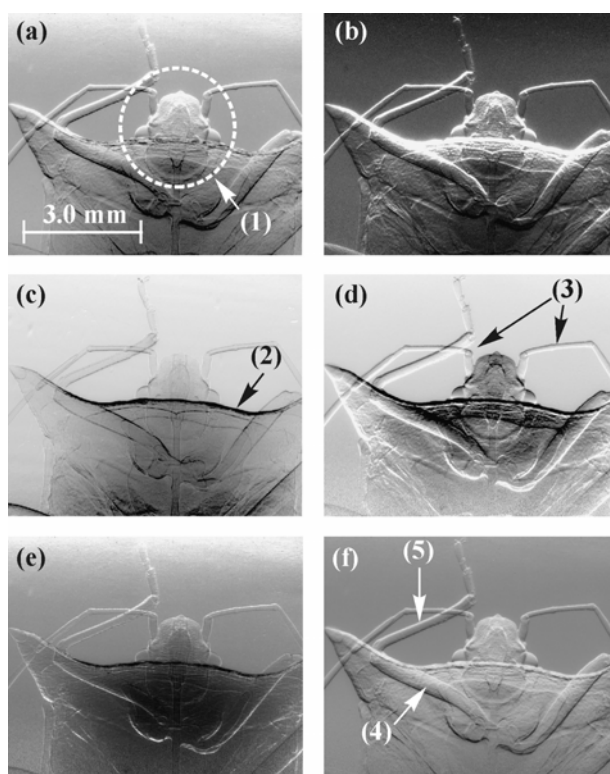


Fig. 37: (a-d) ICA's do percevejo obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração (1-4, na Fig. 34, respectivamente). Contrastes provenientes dos diferentes tipos de espalhamento podem ser vistos nas imagens obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração. (e, f) Imagens por contraste de absorção aparente e refração obtidas com o procedimento IRD. Na anatomia: (1) cabeça, (2) carapaça; (3) antena, (4) fêmur (parte interna) e (5) tíbia.

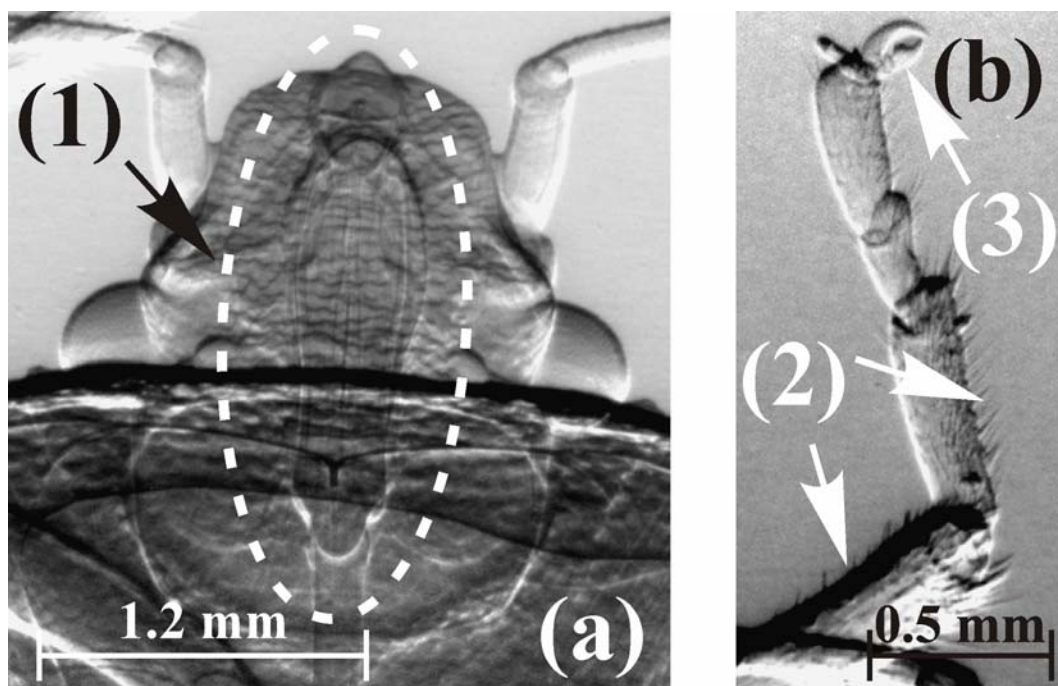


Fig. 38: Imagem amplificada (“zoom”) da Fig. 37d. O estilete (1), que é uma parte interna, é mostrado em (a). Outros detalhes como os pêlos (2) e a pinça (3) são indicados em (b).

Uma outra aplicação explorada foi o estudo do desenvolvimento embrionário de ovos de percejo e mariposa. A mariposa deposita seus ovos nas folhas de soja e estes, após o seu período de desenvolvimento embrionário, transformam-se em larvas que, assim como o percevejo, atacam as plantações de soja, entretanto, de forma diferente, comendo as folhas. Uma maneira de controlar essas pragas é o uso de agentes biológicos ao invés de pesticidas. Esses agentes biológicos são parasitóides inseridos por uma vespa nos ovos de percevejo e de mariposa, a fim de conter o seu desenvolvimento. Para estudar o crescimento do parasita dentro dos ovos é utilizada a microscopia óptica, de uma forma destrutiva, uma vez que o ovo é opaco à luz visível. O que apresentamos aqui é um estudo preliminar tentando identificar o parasita dentro dos ovos, em apenas um estágio embrionário de evolução. Novamente, para termos certeza do diagnóstico da ICA obtida no máximo do perfil de difração, foram obtidas ICA's nos flancos do perfil de difração para obtenção das IRD's. Uma radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM) também foi obtida. As

imagens dos ovos de percevejo são mostradas na Fig. 39. Uma imagem ampliada da Fig. 39d (“zoom”) é mostrada na Fig. 40, onde o parasita está presente dentro dos ovos, como mostrado nas regiões indicadas por flechas. Na Fig. 41 é também mostrada uma ICA obtida no máximo do perfil de difração, mostrando ovos parasitados de mariposa também com o parasita dentro dos ovos. Vale novamente destacar que antes do presente trabalho (Hönnicke *et al.*, 2005c) este procedimento só era feito utilizando métodos destrutivos com a microscopia óptica. Isso abre então a possibilidade de explorarmos o desenvolvimento embrionário de ovos de mariposa e percevejo em diferentes estágios de evolução e, talvez, explorarmos outros tipos de ovos de inseto, como por exemplo, ovos do *Aedes aegypti*.

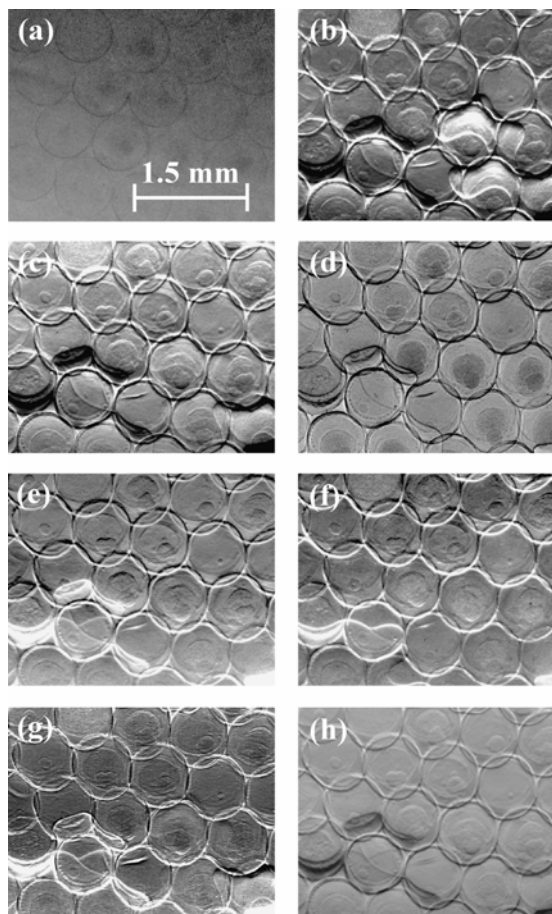


Fig. 39: Imagens dos ovos de percevejo. (a) RSM; (b-f) ICA's obtidas em diferentes posições angulares do perfil de difração (1-5 respectivamente, na Fig. 34); (g e h) imagem por contraste de absorção aparente e imagem por contraste de refração obtidas com o procedimento IRD.

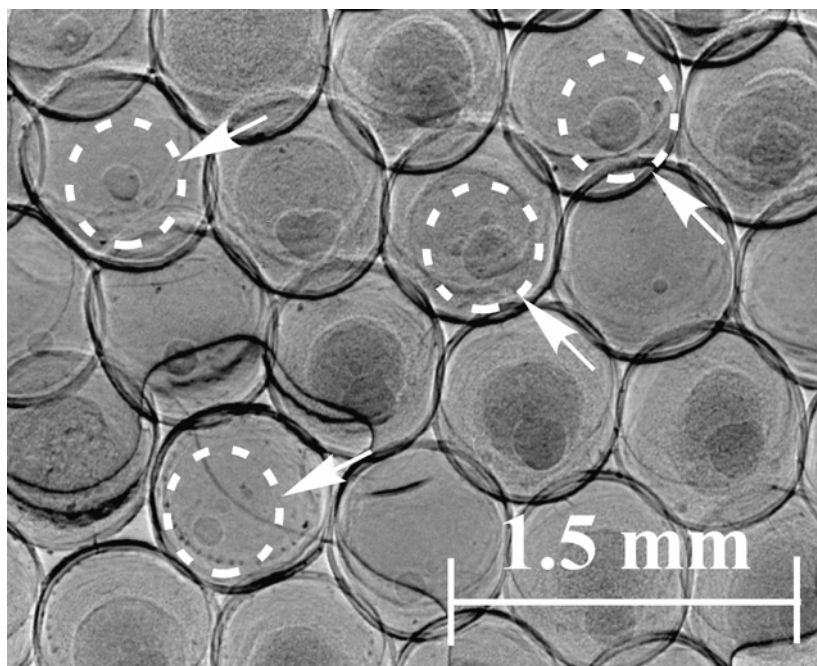


Fig. 40: Detalhes ampliados dos ovos de percevejo da Fig. 39d. Os detalhes, indicados com as flechas, mostram os parasitas dentro dos ovos. Isto não pode ser visualizado com a radiografia convencional com luz síncrotron monocromatizada (RSM) e muito menos com outra técnica não destrutiva.

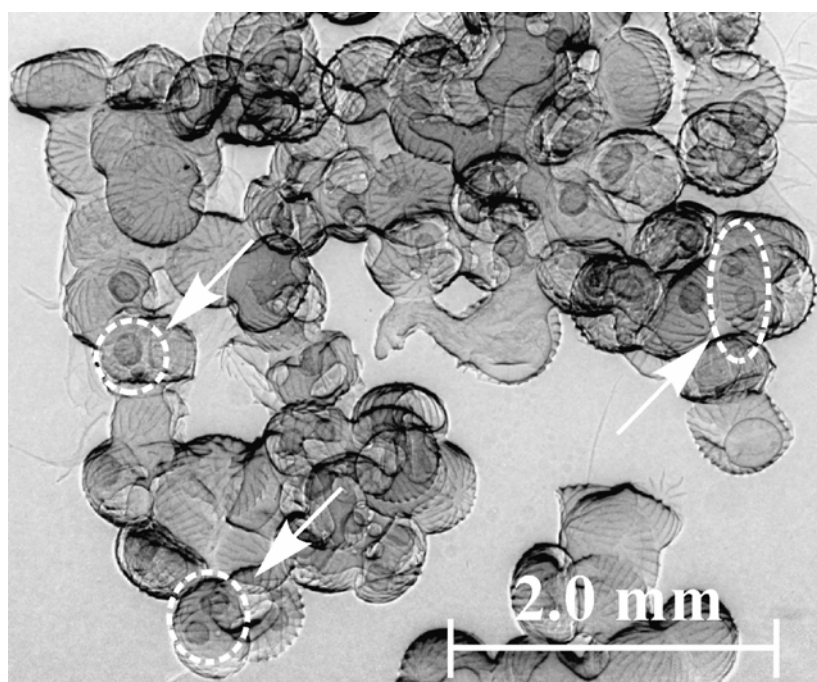


Fig. 41: ICA dos ovos de mariposa parasitados obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34). Os detalhes, indicados com as flechas, mostram os parasitas dentro do ovo. Isto não é possível de ser visualizado com a radiografia convencional com radiação síncrotron monocromatizada (RSM), muito menos com outra técnica não destrutiva.

A última aplicação explorada foi o uso de tecidos de cérebro de boi. Este tecido foi extraído do córtex do lóbulo frontal. Trata-se de uma amostra com espessura de 5mm mergulhada em formol (36% em água). Uma radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM), uma ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, na Fig. 34) e as IRD's são mostradas na Fig. 42. O contraste da imagem da Fig. 42b é decorrente, principalmente, da refração e extinção. Isso pode ser verificado observando a Fig. 42a (RSM), 42c e 42d (IRD's). A Fig. 42c mostra estruturas provenientes do contraste de refração enquanto que, a Fig. 42d mostra estruturas provenientes do contraste de espalhamento a ultrabaixo ângulo. O contraste por absorção fotoelétrica pode ser desprezado nesta última imagem porque as estruturas observadas não aparecem na RSM (Fig. 42a). Estas estruturas são o sulcus e gyrus, respectivamente.

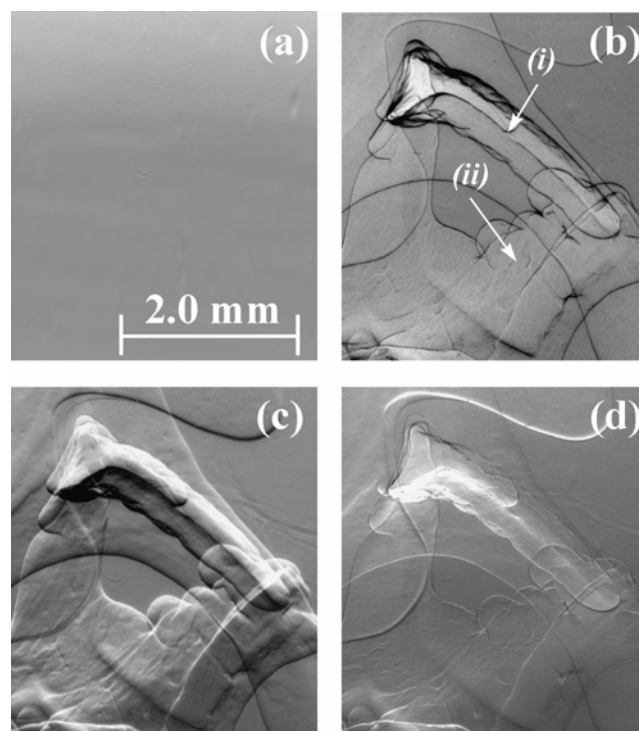


Fig. 42: Imagens do tecido de cérebro de boi. (a) Radiografia convencional com radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (b) ICA obtida no máximo do perfil de difração (posição 3, Fig. 34); (c e d) imagem por contraste de refração (IR) e imagem por contraste de absorção aparente (IAA) obtidas com o procedimento matemático de IRD. (i) e (ii) são o sulcus e gyrus, respectivamente.

A visualização de detalhes não observados na RSM, utilizando ICA e IRD, abre a possibilidade de utilizar as técnicas de radiografia por contraste de fase, em conjunto com as técnicas de tomografia por contraste de fase (Raven *et al.*, 1996; Cloetens *et al.*, 1997; Cloetens *et al.*, 1999; Dilmanian *et al.*, 2000, Wernick *et al.*, 2003), para estudo exploratório de doenças degenerativas do cérebro, como Alzheimer (Tanabe *et al.*, 1997), Creutzfeldt-Jacob (Almond & Pattison, 1997) e Parkinson (da Cunha *et al.*, 2002), visando seu diagnóstico em estágios preliminares. Estudos desse gênero já foram iniciados recentemente com tecidos de cérebro de rato com Parkinson. Os resultados estão sendo analisados. Contudo, podemos adiantar que são promissores no sentido de poder diagnosticar a doença nos seus estágios preliminares.

4.3 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos foram muito promissores no sentido de termos desenvolvido e consolidado uma técnica definitiva de imagem por contraste de fase no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (Hönnicke *et al.*, 2005a), onde aplicações práticas da técnica também foram desenvolvidas (Rocha *et al.*, 2005a; Rocha *et al.*, 2005b, Antunes *et al.*, 2005a; Antunes *et al.*, 2005b). Além do mais estabelecemos novas colaborações, com novas aplicações e medidas no síncrotron italiano ELETTRA, resultando em publicações com a caracterização de um arranjo experimental nunca montado anteriormente na linha SYRMEP e com as aplicações no estudo exploratório de tecidos de cérebro de boi (Hönnicke *et al.*, 2005b) e, também, na anatomia e embriologia de insetos (Hönnicke *et al.*, 2005c). Esses estudos serviram para abrir uma série de novas aplicações que estão sendo e/ou poderão ser desenvolvidas nos próximos anos. Nesta direção, podemos sugerir como trabalhos futuros:

- a) Estudo de câncer de córnea de mamíferos utilizando a luz síncrotron do LNLS. Colaboração com a Dr. Andrea Antunes e o Prof. Sérgio Morelhão do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas.
- b) Estudo do desenvolvimento embrionário em ovos de percevejo e mariposa parasitados em vários estágios de evolução. Colaboração com o Prof. Luis Amilton Foerster (Departamento de Zoologia da UFPR) – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas no ELETTRA.
- c) Estudos tomográficos de cérebros de rato sadios e com o mal de Parkinson, tentando detectar a doença nos seus estágios preliminares. Colaboração com o Prof. Cláudio da Cunha (Departamento de Farmacologia da UFPR) – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas no ELETTRA.
- d) Estudo de peles de rato sadias e queimadas tentando estudar mudança da estrutura da pele queimada, quando tratada utilizando terapia por laser. Colaboração com Daniela de Fátima Ferreira – IPEN/USP – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas no ELETTRA.
- e) Estudo da estrutura das fibras de bioceluloses (Acetobacter). Colaboração com o Prof. Fontana (Departamento de Farmácia – UFPR) – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas no ELETTRA.
- f) Estudo das genitálias de insetos tentando identificar a espécie, utilizando tomografia por contraste de fase. Colaboração com o Prof. Luis Amilton Foerster – Departamento de Zoologia – UFPR – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas no ELETTRA.
- g) Estudos de espalhamento a ultrabaixo ângulo utilizando amostras biológicas – projeto já iniciado com medidas preliminares realizadas no LNLS.

- h) Estudos quantitativos e qualitativos de imagens pelo método da propagação com fontes do tipo microfoco policromáticas e parcialmente monocromáticas a longas distâncias (LORXI, LACTEC e LNLS) – projeto já iniciado com medidas preliminares e estudos teóricos.

5. Autodetecção da condição de difração em um detector CCD

5.1 Introdução

A autodetecção da condição de difração de raios x foi primeiramente observada por Zheludeva (Zheludeva *et al.*, 1984), Holý (Holý *et al.*, 1985) e Jach (Jach *et al.*, 1988) através da diminuição da corrente ou da contagem de fótons quando o monocristal detector é colocado em condição de difração. O perfil de intensidade em função do ângulo, obtido pelo monocristal detector, é chamado de perfil anti- h (Hönnicke *et al.*, 2004a). O efeito da diminuição de contagem quando um detector monocristalino é colocado em condição de difração já foi utilizado para controle angular de monocromadores de luz síncrotron (Jach, 1990), na determinação da resolução em energia de monocromadores gradientes SiGe (Erko *et al.*, 2001) e como um novo método de detecção da condição de retrodifração [ângulos de difração (θ_0) muito próximos de 90°] (Hönnicke *et al.*, 2004a).

Os diferentes métodos utilizados para obter radiografias de alto contraste (radiografia por contraste de fase) foram citados no capítulo 4. No presente capítulo será mostrada, pela primeira vez (Hönnicke & Cusatis, 2005d; Mitschke *et al.*, 2005), a imagem da autodetecção da condição de difração utilizando um detector CCD monocristalino [Si(400)] de 1242 x 1152 “pixels”. Este efeito será então utilizado em duas aplicações: no uso simultâneo do detector CCD como detector e cristal analisador, em um arranjo de imagem por contraste de fase utilizando um cristal analisador (ICA) e, também, no seu uso em imagens por contraste de fase utilizando um cristal analisador na condição de retrodifração de raios x (Hönnicke & Cusatis, 2005e). Neste último caso utilizando a difração dos planos Si(800).

Vale enfatizar aqui que o cristal analisador serve como um elemento óptico sensível a mudança angular no sentido de propagação do feixe de raios x ao passar pela amostra, sendo

capaz de identificar os gradientes de fase, podendo, então ser utilizado como um dispositivo de imagem por contraste de fase. Destacando o fato de que o contraste da imagem formada no detector analisador CCD será decorrente da intensidade que o CCD deixou de detectar devido a difração no meio detector monocristalino.

As vantagens de utilizar estes dois novos métodos de radiografia por contraste de fase em relação aos já comumente utilizados são:

- a) Em ambos os casos, o CCD pode atuar como detector e cristal analisador simultaneamente.
- b) No caso da retrodifração, além do seu uso em um arranjo experimental ICA, pode-se explorar um outro arranjo experimental no qual a imagem seja dominada pelo contraste de fase da onda estacionária criada entre os feixes o (incidente) e h (difratado), dentro da região de difração chamada de região de “reflexão total”. Isto é possível porque no regime de retrodifração o perfil de difração é largo (da ordem de milhares de μrad). Então, como o feixe incidente, ao passar pela amostra, sofre diferentes desvios angulares (da ordem de centenas de μrad), estes feixes desviados ficam dentro da região de “reflexão total” ao interagir com o monocristal detector CCD. Isso gera diferentes ondas estacionárias com diferentes fases (0 a π) dentro do monocristal detector difrator (Fig. 43). Esse estudo exploratório não é possível de ser realizado em ângulos convencionais de difração (θ_0 longe de 90°), pois, nestes casos, a largura da região de reflexão total é, pelo menos, da ordem do desvio angular do feixe ao passar pela amostra.

O capítulo será apresentado, primeiramente, com as características estruturais do monocristal detector CCD, seguido da imagem da autodetecção da condição de difração, da aplicação do detector CCD como cristal analisador em um arranjo ICA e dos estudos de imagem com o CCD em retrodifração.

5.2 Características estruturais do detector CCD

Para trabalhar com o CCD monocristalino tornou-se necessário obter algumas informações sobre o mesmo a fim de se determinar qual a energia e o plano de difração a ser utilizado. O cristal detector é comercial, EEV CCD05-30, de iluminação frontal com 1242 x 1152 “pixels” ($22,5 \times 22,5 \mu\text{m}^2$), de conversão direta (Princeton Instruments) e foi construído sobre um monocristal de Si com espessura de 50 μm e com orientação na direção [100]. A camada sensível de detecção é de aproximadamente 30 μm e a eficiência máxima do CCD é de 60% em 6 keV.

Para a caracterização estrutural do detector CCD o mesmo foi fixado a um suporte que possibilita o ajuste do ângulo ξ (perpendicular ao plano de difração). Esse conjunto (suporte mais CCD) foi, então, fixado a um dos eixos do difratômetro de duplo eixo (Rodrigues *et al.*, 1987) para obtenção de perfis de difração, topografias e, como veremos na próxima seção, perfis do feixe anti- h , todos eles com difração no plano horizontal de espalhamento.

A maneira de construir detectores CCD monocristalinos introduz deformações/tensões na sua rede cristalina. Para verificar se o monocristal detector CCD estava com sua rede cristalina tensionada diversos perfis de difração foram obtidos. Isto foi feito utilizando os planos Si(400) e $\text{CoK}\alpha_1$ (7 keV) em um arranjo não dispersivo (+,-) (Dumond, 1937), como mostrado na Fig. 43. Para diferentes tamanhos de feixe incidindo sobre o CCD, as larguras à meia altura dos perfis de difração obtidos variaram de 70 μrad (feixe com diâmetro da seção reta igual a 0,5 mm) a 230 μrad (feixe com diâmetro da seção reta igual a 1,5 mm). Estas larguras são muito maiores do que a largura intrínseca prevista teoricamente de 28 μrad para um monocristal perfeito Si(400). Isto mostra que o detector está com sua rede cristalina tensionada. Logo, para medir a variação do parâmetro de rede ($\Delta d/d$) em toda a área do detector uma topografia de raios x foi realizada. A topografia do CCD foi realizada em um

arranjo dispersivo (+,+) (Dumond, 1937) montado de forma a iluminar toda sua área. A montagem (Fig. 44) consiste de um monocromador Si(111) sobre um translador elástico (Hönnicke *et al.*, 2004b) e o CCD difratando os planos Si(400) em 5,4 keV ($\text{CrK}\alpha_1$) em um ângulo de difração (θ_0) aproximado de $57,6^\circ$. Para esta montagem a sensibilidade a variações do parâmetro de rede é de $\Delta d/d \approx 1.10^{-3}$.

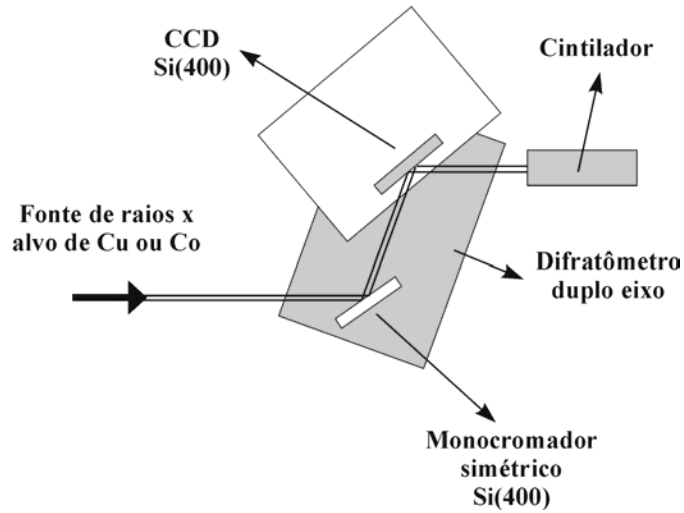


Fig. 43: Montagem experimental, no arranjo não dispersivo (+,-), para as medidas de perfis de difração e das imagens da autodetecção da difração através do perfil anti- h .

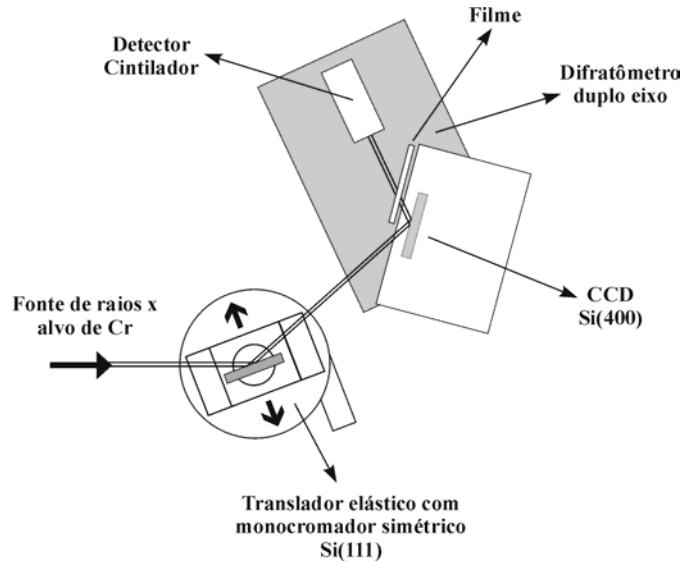


Fig. 44: Montagem experimental para a topografia do CCD em 5,4 keV. Arranjo dispersivo (+,+) (Dumond, 1937), utilizando um translador elástico para o primeiro monocromador Si(111) e fixando o CCD [Si(400)] sobre um dos eixos do difratômetro duplo eixo.

A topografia resultante é mostrada na Fig. 45 onde se vê uma área diagonal mais fortemente iluminada. Podemos concluir desta topografia, que o grau de tensão da rede cristalina do monocristal CCD ($\Delta d/d$) é da ordem de 10^{-3} , ou seja, não podemos considerá-lo como um cristal perfeito. Entretanto, se apenas uma pequena área do detector for utilizada talvez o mesmo possa ser considerado como perfeito. Também é conhecido (Hönnicke et al. 2004a) que, se não se dispõe de um feixe suficientemente monocromático, o uso de um arranjo não dispersivo (+,-) apresenta um maior contraste para o perfil do feixe anti- h . Isso porque geralmente neste arranjo, desde que o cristal seja perfeito, praticamente quase todo o feixe incidente sobre o detector é difratado. Logo, para realizar as imagens de autodetecção da condição de difração, é preciso selecionar uma pequena região do CCD e utilizar um arranjo não dispersivo. Uma outra solução seria utilizar um arranjo experimental em condição de retrodifração. Isso também será explorado, mais adiante, neste trabalho.

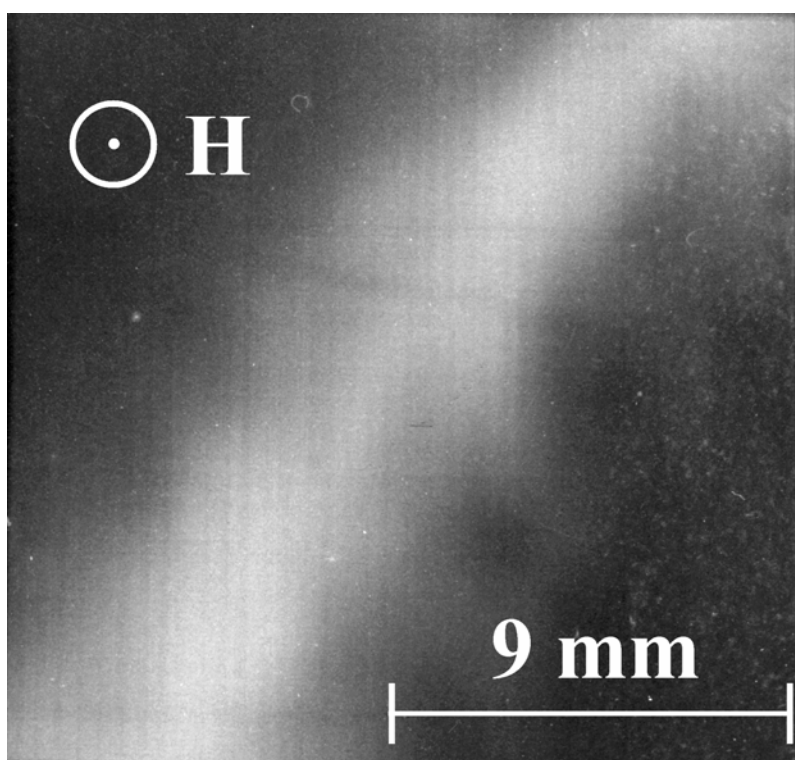


Fig. 45: Topografia de reflexão (Tanner, 1976) do detector CCD utilizando a montagem da Fig. 44 com $\text{CrK}\alpha_1$ e filme Kodak M5 e tempo de exposição 54 h. H é o vetor da rede recíproca.

5.3 Imagem da autodetecção da condição de difração

Um arranjo duplo cristal não dispersivo (+,-), com o CCD sendo o segundo cristal difratando os planos Si(400), para duas diferentes energias ($\text{CuK}\alpha$ e $\text{CoK}\alpha_1$), foi utilizado para a realização das imagens de autodetecção da condição de difração. O experimento foi montado sobre um difratômetro duplo eixo. Um detector cintilador foi utilizado para medir o feixe h difratado pelo detector CCD monocristalino. Algumas das sessenta seções da imagem da autodifração de raios x, cada seção obtida em diferentes posições angulares do monocristal CCD com energia do feixe de raios x incidente em 8 keV ($\text{CuK}\alpha$), são mostradas na Fig. 46. O detector CCD mostra uma diminuição de intensidade nas imagens obtidas como mostrado pelas áreas escuras, indicadas por flechas, na Fig. 46.

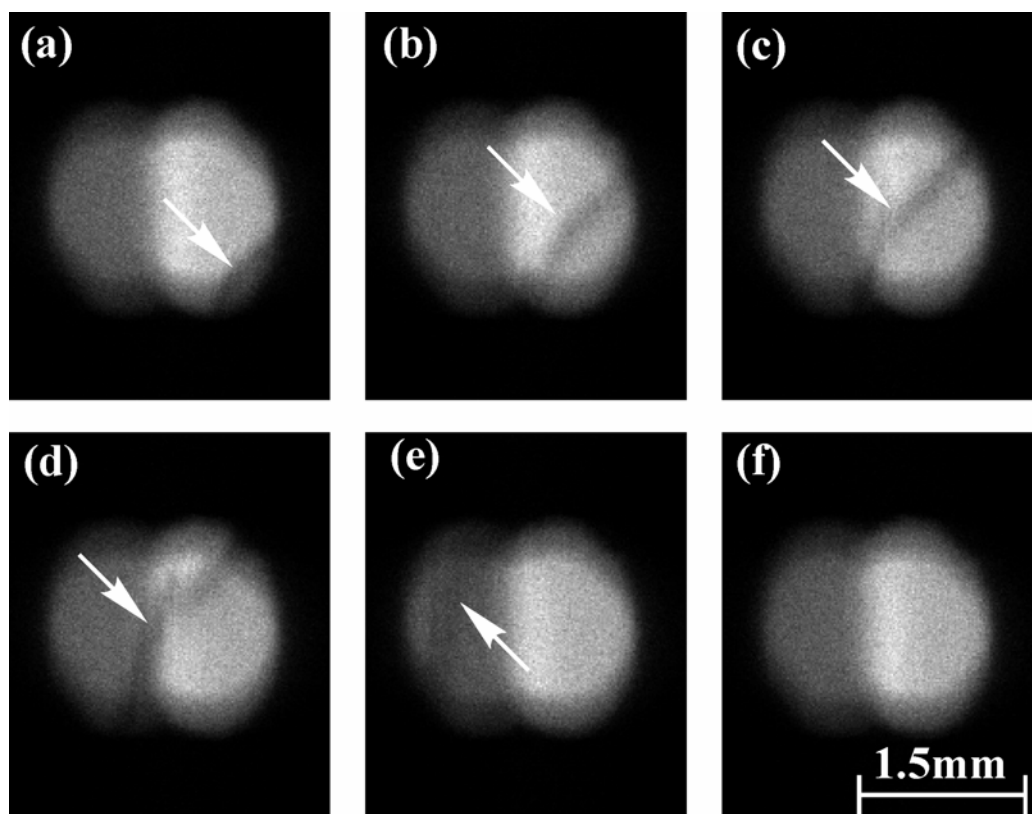


Fig. 46: Imagens da autodetecção da condição de difração de raios x (indicadas com flechas) obtidas no monocristal detector CCD para diferentes posições angulares no perfil de difração e $\text{CuK}\alpha$ (8 keV). A imagem dupla aparece devido a estrutura da linha $\text{K}\alpha$ ($\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$).

Esse comportamento (de diminuição de intensidade) pode ser explicado pela transferência de energia do feixe, anteriormente absorvido fotoeletricamente (fora da condição de difração) para o feixe difratado (feixe h e/ou feixe o). Os dois feixes (o e h) devem, ou não, ser levados em conta em função das profundidades de penetração e extinção do feixe de raios x (equações 1, 2 e 3, Capítulo 2), nas quais podemos avaliar se o cristal pode ou não ser considerado semi-infinito. Para este caso [difração dos planos Si(400) em 7 keV e 8 keV], a profundidade de extinção pode variar de 2 μm a algumas centenas de μm , como mostrado na Fig. 47. Logo, os feixes o e h são responsáveis pela forma do perfil anti- h , pois a camada sensível do detector é de aproximadamente 30 μm (menor do que algumas centenas de μm), isto é, o CCD é um cristal finito para as energias utilizadas.

A área difratada na Fig. 46 não é maior porque, como mencionado na seção anterior, a rede cristalina do monocristal detector CCD está tensionada. Por esta razão os perfis anti- h foram obtidos de uma pequena área da imagem de 5 x 5 “pixels” e estão mostrados na Fig. 48. Esta área, selecionada do CCD (112,5 x 112,5 μm^2) foi muito menor do que o tamanho da seção transversal do feixe incidente (diâmetro de 1 mm). Os perfis assimétricos mostrados na Fig. 48 estão de acordo com os mostrados por Zheludeva (Zheludeva *et al.*, 1984) para cristais finitos e são diferentes daqueles encontrados para cristais semi-infinitos (Hönnicke *et al.*, 2004). Estes perfis, explicados teoricamente por Zheludeva (Zheludeva *et al.*, 1984) e por Vartanyants (Vartanyants & Kovalchuk, 2001), estão relacionados à profundidade de extinção e à profundidade da produção de radiação secundária (fotoelétrons, fluorescência, etc.). No nosso caso a radiação secundária provém dos fotoelétrons produzidos pela interação do raios x incidente no CCD. A profundidade de produção desta radiação secundária depende da penetração dos raios x e do tempo de vida médio dos fotoelétrons dentro do CCD. Uma tensão externa (“BIAS voltage”) mantém a camada de depleção do CCD tal que o tempo de

vida médio dos fotoelétrons pode ser considerado grande o suficiente para que os mesmos alcancem os terminais do detector. Logo, o maior valor para a profundidade de radiação secundária é de 30 μm , limitado fisicamente pela espessura da camada sensível do detector CCD. Como este valor é, para quase todo o intervalo angular de difração do detector CCD, menor do que a profundidade de extinção dos raios x, os perfis da Fig. 48 mostram-se assimétricos.

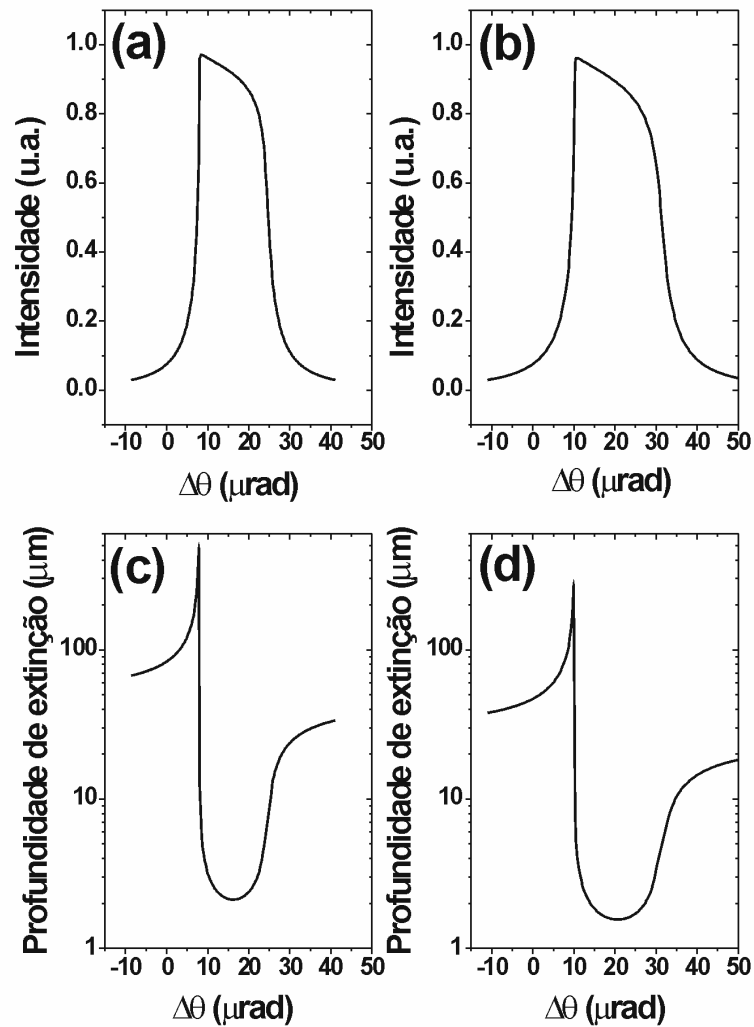


Fig. 47: Resultados da teoria dinâmica de difração de raios x para um feixe de onda plana e monocromática e para um monocristal de Si(400) semi-infinito. (a) e (c) Perfil de difração e profundidade de extinção para 8 keV ($\text{CuK}\alpha$). (b) e (d) Perfil de difração e profundidade de extinção para 7 keV ($\text{CoK}\alpha$)

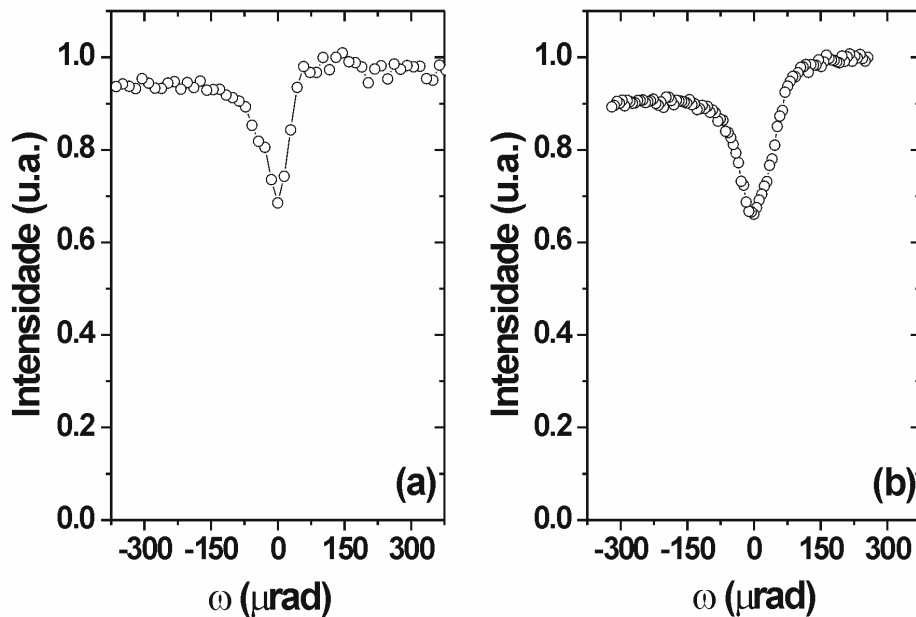


Fig. 48: Perfis anti h para (a) 8 keV ($\text{CuK}\alpha$) e (b) 7 keV ($\text{CoK}\alpha_1$). Estes perfis foram obtidos das imagens adquiridas com o CCD em diferentes posições angulares da condição de difração com uma área de 5×5 “pixels” ($112,5 \times 112,5 \mu\text{m}^2$).

5.4 Detector CCD como cristal analisador em um arranjo ICA

A primeira aplicação do efeito mostrado na seção anterior será mostrada aqui. Um arranjo ICA não dispersivo (+,-) com o CCD sendo detector e cristal analisador, simultaneamente, foi montado e é esquematicamente mostrado na Fig. 49. A energia de 7 keV foi selecionada por um pré-monocromador de Ge(111) que foi utilizado para evitar imagens espúrias causadas pela divergência do feixe. O arranjo ICA não dispersivo foi montado utilizando como primeiro cristal um monocristal de Si(400) e, como segundo cristal, o monocristal detector CCD, utilizado simultaneamente como cristal analisador e detector. Os testes preliminares foram feitos utilizando como amostra um fio de Cu de diâmetro $150 \mu\text{m}$. As imagens estão mostradas na Fig. 50. Esta amostra de pequenas dimensões foi escolhida pelo fato do cristal detector estar tensionado e apenas uma pequena parte (área do detector

CCD) difratava homogeneamente, para diferentes posições angulares no perfil de difração. Os perfis das seções transversais das imagens da Fig. 50 são mostrados na Fig. 51. As formas dos perfis são diferentes para diferentes posições angulares no perfil de difração do monocristal detector CCD. Contudo, o fato do monocristal CCD estar tensionado ainda dificulta uma análise da imagem, pois diferentes áreas do detector CCD difratam em diferentes ângulos de difração. Este problema poderia ser resolvido utilizando um monocristal CCD livre de tensões ou tentando-se obter imagens em retrodifração (θ_0 próximo de 90°) com reflexões de baixa ordem, onde a sensibilidade às tensões da rede é menor pelo fato dos perfis de difração serem mais largos. Este tipo de arranjo experimental será explorado na próxima seção.

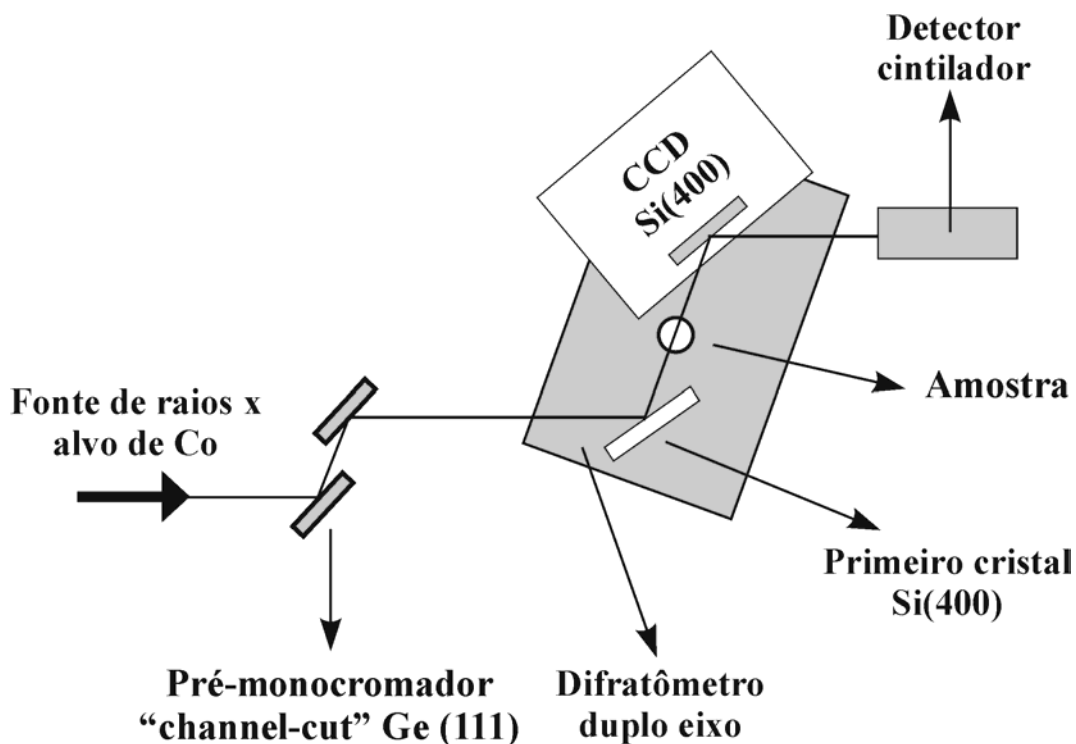


Fig. 49: Representação esquemática do arranjo ICA utilizando o CCD como detector e analisador simultaneamente. O feixe incidente foi pré-monocromatizado (7 keV) por um monocristal monolítico do tipo "channel-cut" [Ge (111)].

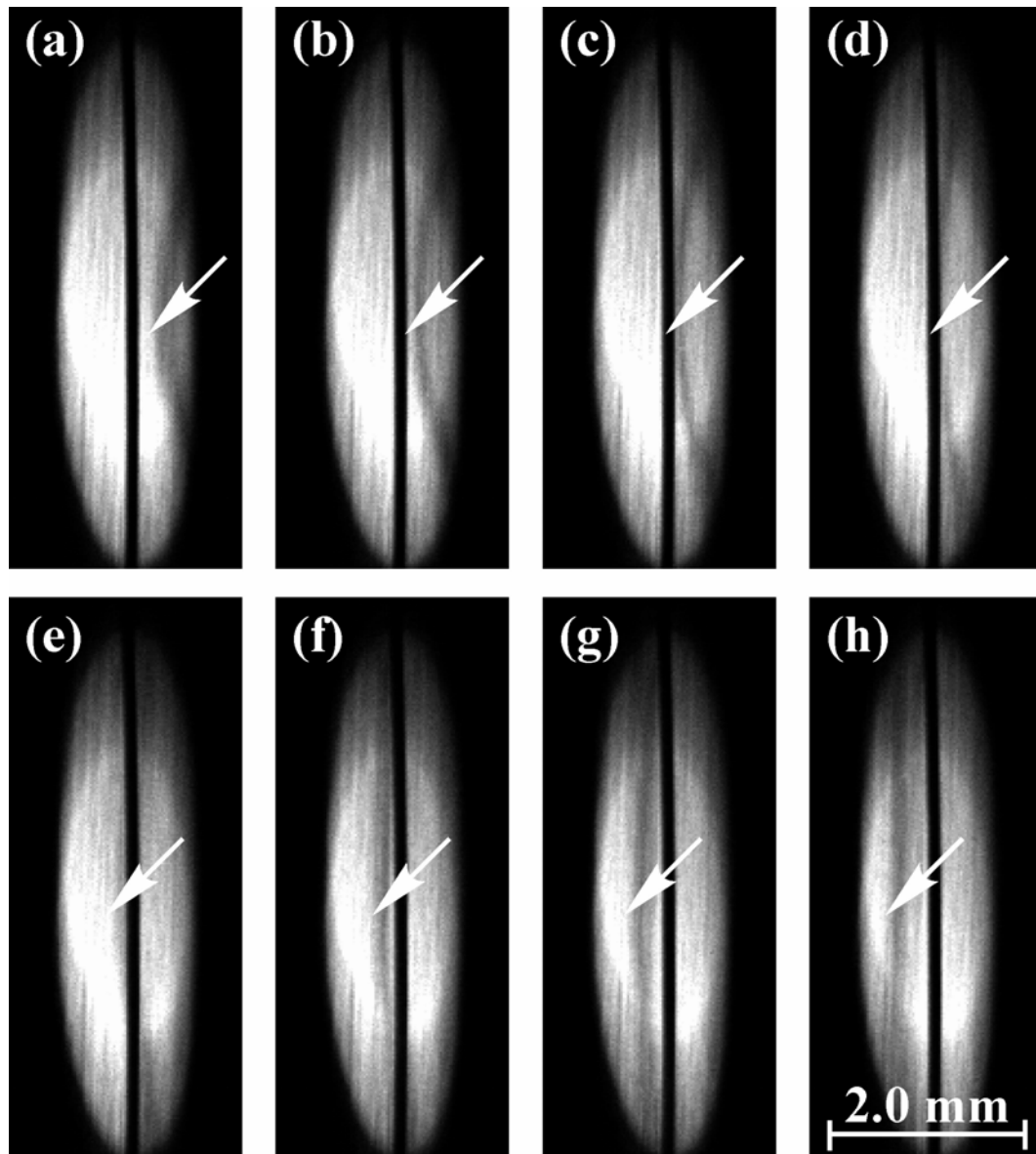


Fig. 50: ICA's do fio de Cu ($150\ \mu\text{m}$) obtida com o arranjo experimental da Fig. 49. As ICA's foram obtidas para diferentes posições angulares (a-h) do perfil de difração do monocristal detector CCD. As flechas indicam as áreas onde ocorreu a difração. (áreas escuras). O formato do feixe é elíptico devido ao arranjo dispersivo (+,+) entre o monocristal Ge (111) e o monocristal Si(400), que limitam a divergência no plano de espalhamento horizontal.

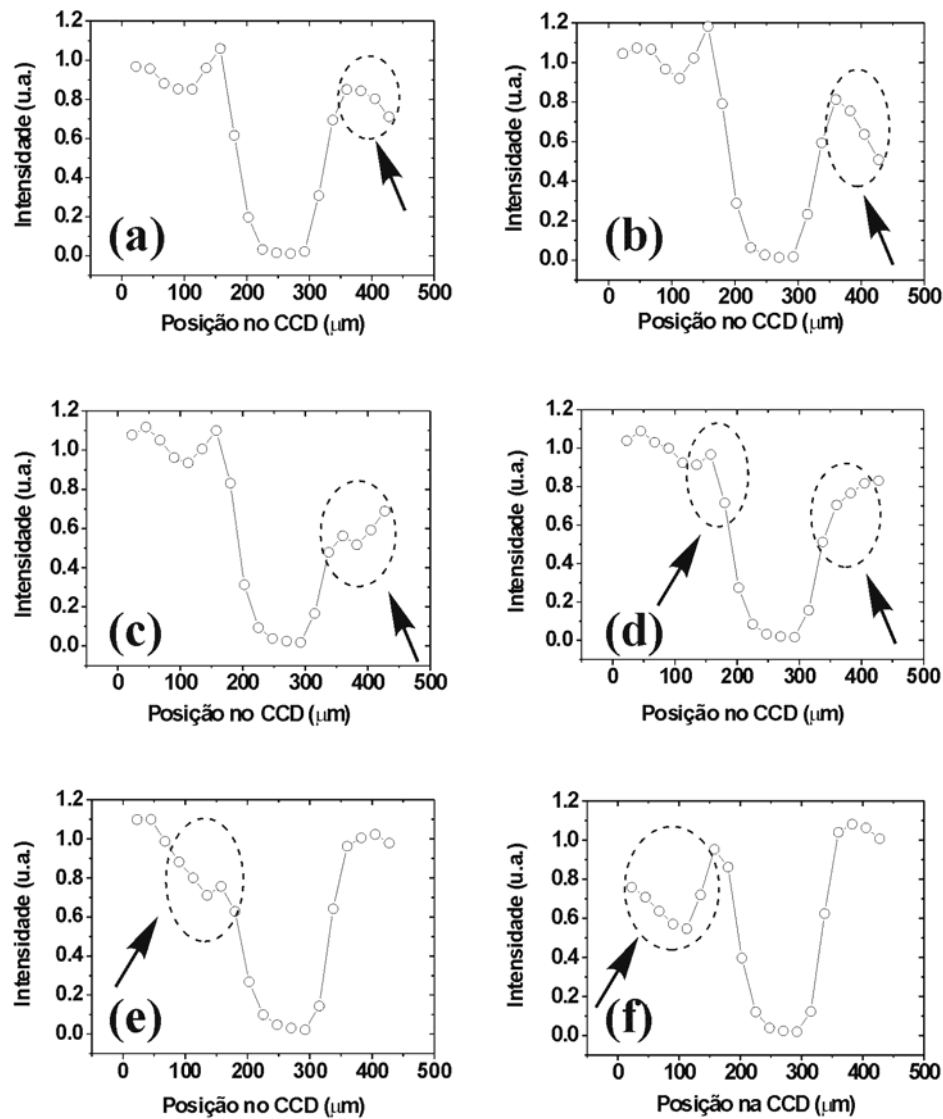


Fig. 51: Seção transversal das imagens (a-f) mostradas na Fig. 50. Estes perfis foram obtidos da área central das imagens com um tamanho de 20×10 "pixels" ($450 \times 225 \mu\text{m}^2$). A forma dos perfis são diferentes para diferentes posições angulares do perfil de difração do monocristal CCD. As regiões onde ocorre a difração são indicadas por flechas. Uma análise quantitativa das imagens é um pouco difícil pelo fato que diferentes áreas do CCD difratam em diferentes ângulos de difração.

5.5 Estudos de imagem com o CCD em retrodifração

Como vimos na seção anterior, o monocristal CCD apresenta-se com sua rede cristalina tensionada. Isto faz com que seu uso simultâneo como cristal analisador e detector em um arranjo de imagem por contraste de fase utilizando um cristal analisador (ICA)

dificulta a interpretação das imagens. Uma das soluções, apontada na seção anterior, seria de tentar utilizar o monocristal detector em condição de retrodifração. O experimento foi realizado na estação experimental XRD2 do LNLS. Dois arranjos experimentais foram explorados, um dispersivo (+,+) e outro não dispersivo (+,-). O primeiro arranjo está apresentado esquematicamente na Fig. 52. O monocromador da linha foi utilizado para selecionar a energia em 9,14 keV, necessária para a retrodifração dos planos Si (800) do monocristal CCD. Um segundo cristal, monolítico do tipo “channel-cut” Si(333), foi montado sobre um difratômetro duplo eixo, dispersivamente em relação ao monocromador da linha, a fim de tentar obter um feixe que poderia ser considerado como onda plana e monocromática sobre o cristal analisador (detector CCD), que foi montado sobre outro difratômetro duplo eixo. Para encontrar a difração do detector CCD e verificar a imagem difratada um detector cintilador e filmes foram utilizados. A vantagem de se utilizar esta técnica no arranjo não dispersivo é a praticidade, uma vez que a amostra, da mesma forma que no método da propagação é colocada na frente do detector CCD. O contraste é então realçado pela condição de retrodifração do monocristal detector CCD.

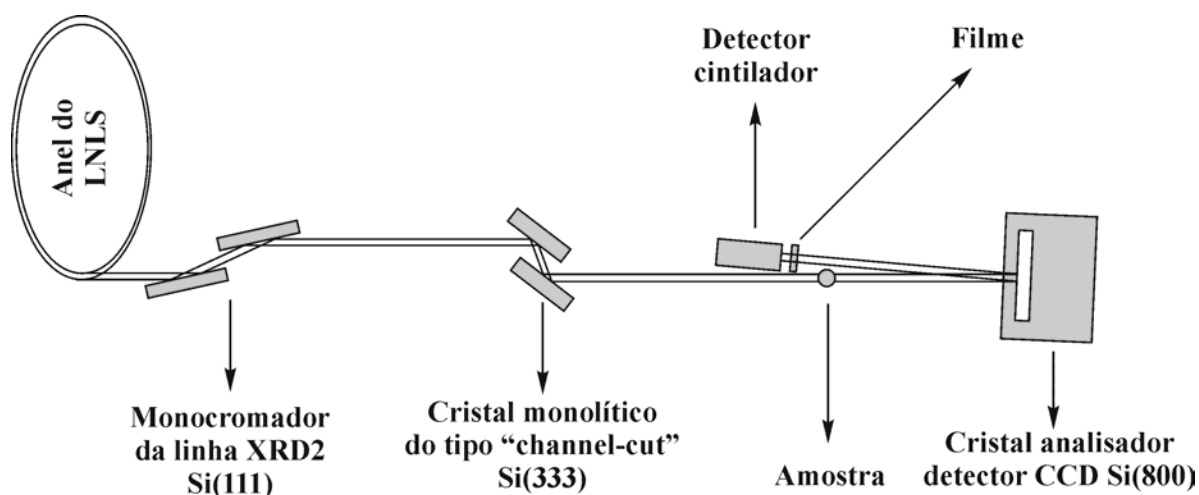


Fig. 52: Arranjo experimental dispersivo (+,+) para realização de ICA's em retrodifração na estação experimental XRD2 do LNLS. O monocristal detector CCD [Si(800)] é usado simultaneamente como analisador e detector em 9,14 keV.

Os resultados obtidos com a montagem da Fig. 52 são mostrados nas Figs. 53 e 54. Na Fig. 53 são mostradas as ICA's de duas fibras de poliamida (utilizadas como amostra) obtidas com o CCD utilizado simultaneamente como detector e cristal analisador em retrodifração. As imagens foram obtidas em três posições angulares distintas do perfil de difração. Na Fig. 53 são mostradas as imagens obtidas no filme colocado no feixe difratado pelo CCD, como indicado na Fig. 52. Poucos efeitos foram observados nas imagens da Fig. 53. Se observarmos a Fig. 54, vamos entender um dos principais motivos. Mesmo em retrodifração, a tensão na rede cristalina do monocristal detector CCD, que foi estimada na seção anterior em $\Delta d/d \approx 1.10^{-3}$, atrapalha o contraste da imagem. Como vemos nas espécies de “topografia em retrodifração” da Fig. 54, estruturas da tensão da rede cristalina, ao redor de cada “pixel”, podem ser observadas. Também é possível notar grandes áreas claras e escuras, denunciando também o grau de tensão da rede cristalina do monocristal detector CCD.

Vale destacar que se uma área pequena da imagem fosse selecionada para evitar os efeitos das tensões da rede cristalina, deveríamos detectar alguma mudança no contraste das imagens em função da posição angular no perfil de difração, como mostrado pelos círculos tracejados na Fig. 53. Contudo essas mudanças de contraste não são muito significativas pelo fato do feixe de raios x incidente sobre o monocristal CCD não ser suficientemente monocromático. Isso reduz o contraste uma vez que todos os comprimentos de onda que não são difratados pelo CCD acabam sendo contados. Colocando em números, se considerarmos uma pequena parte do monocristal detector CCD como perfeito, utilizando a equação (A8), vemos que a resolução em energia (largura de banda - $\Delta\lambda/\lambda$) do monocristal detector CCD é de aproximadamente 3.10^{-6} , enquanto que, a cromaticidade do feixe incidente sobre ele (também, $\Delta\lambda/\lambda$) é uma ordem de grandeza maior, isto é, 4.10^{-5} , isto é, de todos os comprimentos de onda incidentes sobre o CCD aproximadamente 10% serão difratados para

uma dada posição angular, reduzindo o contraste. Por este motivo, decidimos montar um arranjo não dispersivo (não sensível a energia - cromaticidade do feixe) em retrodifração, como mostrado na Fig. 55, mesmo sabendo da intrínseca dificuldade na colocação da amostra no feixe, devido o feixe retrodifratado (h) estar muito próximo do feixe incidente.

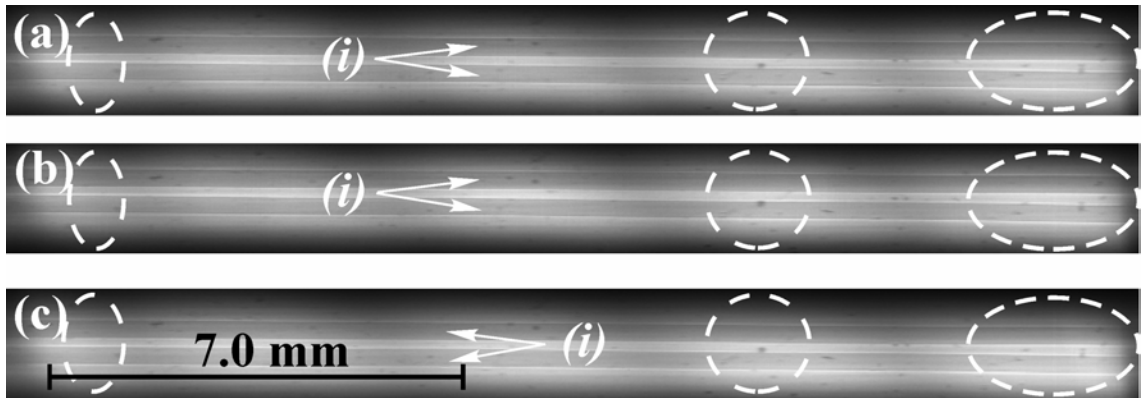


Fig. 53: ICA's em retrodifração das duas fibras de poliamida de espessura $300\ \mu\text{m}$ (i). As ICA's foram adquiridas pelo monocristal detector CCD [Si(800)] utilizado como cristal analisador e detector, em três posições angulares distintas no perfil de difração. As regiões selecionadas, com círculos tracejados, mostram as diferenças mais significativas.

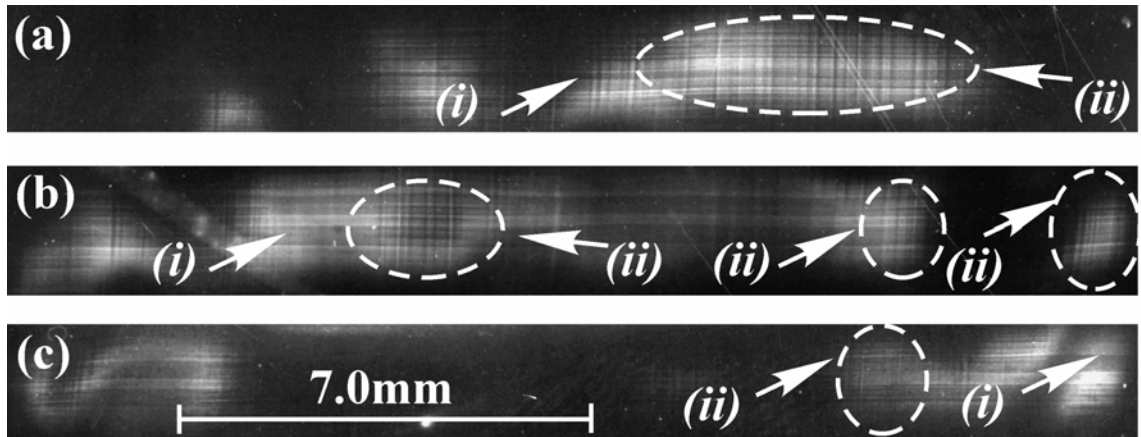


Fig. 54: ICA's em retrodifração das duas fibras de poliamida (i) de espessura $300\ \mu\text{m}$. As mesmas foram adquiridas a partir do filme (Fig. 52) depois da difração pelo CCD. Estas imagens foram adquiridas simultaneamente com as imagens da Fig. 53. (ii) Estrutura proveniente das tensões ao redor dos "pixels".

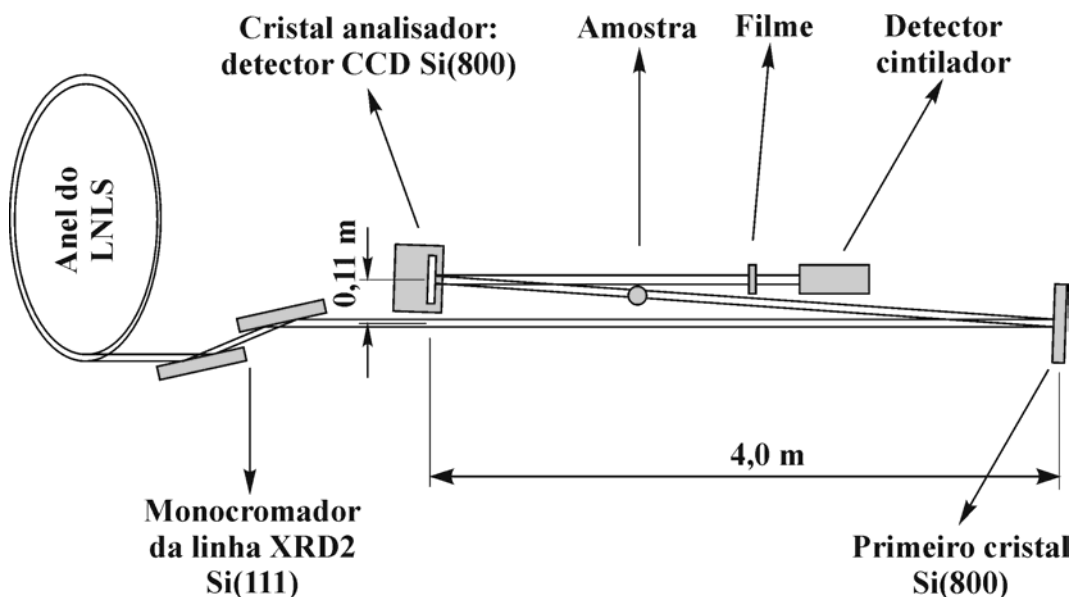


Fig. 55: Arranjo experimental não dispersivo (+,-) para realização de ICA's em retrodifração na estação experimental XRD2 do LNS. O monocristal detector CCD [Si(800)] é usado, simultaneamente, como analisador e detector em 9,132 keV.

O monocromador da linha foi novamente utilizado como pré-monocromador para ajustar a energia em 9,132 keV. Um monocristal de Si(800) foi utilizado como primeiro cristal e o monocristal detector CCD Si(800), distante 4 m do primeiro monocristal, foi utilizado como segundo cristal em um arranjo duplo cristal não dispersivo, em retrodifração. A amostra foi colocada entre o primeiro cristal Si(800) e o monocristal detector CCD Si(800). Para encontrar a difração do detector CCD e verificar a qualidade da imagem difratada pelo mesmo, um detector cintilador e filmes também foram utilizados. Uma fibra ótica de diâmetro 120 μm e uma fibra de poliamida de 350 μm foram utilizadas como amostras. As imagens obtidas para a fibra ótica estão mostradas na Fig. 56. São mostradas ICA's obtidas em três posições angulares distintas no perfil de difração do monocristal detector CCD, uma imagem fora da condição de difração (imagem pelo método da propagação) e uma radiografia por atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM). As ICA's e a imagem pelo método da propagação apresentam um realce das bordas muito maior do que a RSM. Contudo, a mudança do contraste nas ICA's para diferentes posições angulares no perfil de

difração do CCD não foi, novamente, muito significativa. Para tentarmos quantificar um pouco a diferença no contraste, na Fig. 57 são mostradas as seções transversais das regiões indicadas de (i-viii) nas imagens da Fig. 56. Diferentes regiões foram escolhidas, pois, como o cristal está tensionado, diferentes partes do CCD estão em posições angulares no perfil de difração diferentes daquela indicada pelo detector cintilador. Isso pode ser visto nas imagens pelos gradientes na intensidade (claros e escuros). As regiões onde existem mudanças no perfil da seção transversal das imagens, ainda que sutis (próximo as bordas), são indicadas por flechas na Fig. 57. Ainda pode-se observar que as ICA's e a imagem pelo método da propagação apresentam contraste maior do que a RSM.

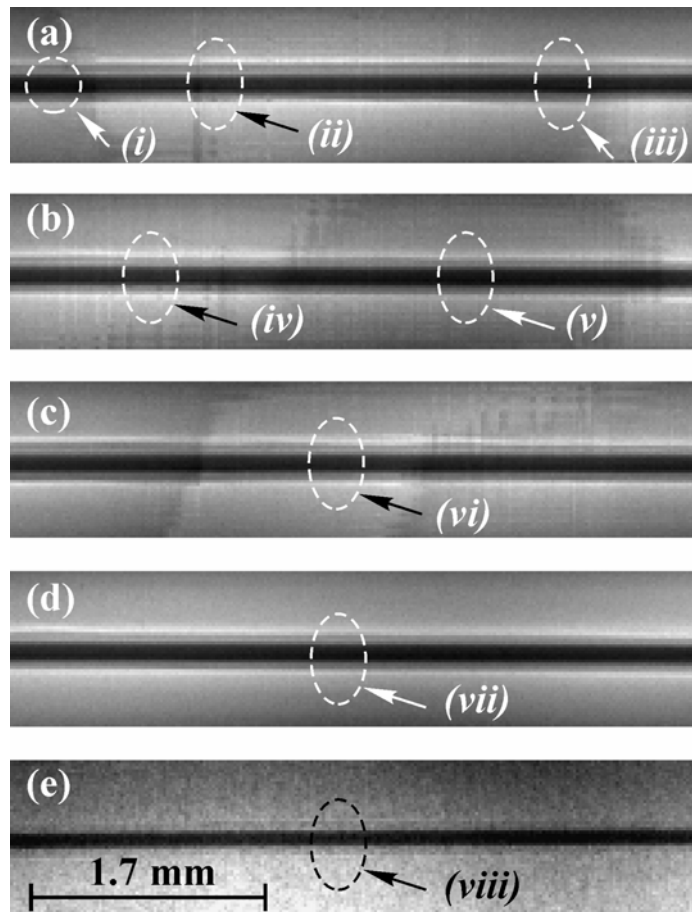


Fig. 56: Imagens da fibra ótica com diâmetro de 120 μm . (a-c) ICA's obtidas com o monocristal detector CCD, em retrodifração e em diferentes posições angulares no perfil de difração; (d) imagem pelo método da propagação; (e) radiografia por contraste de atenuação utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM).

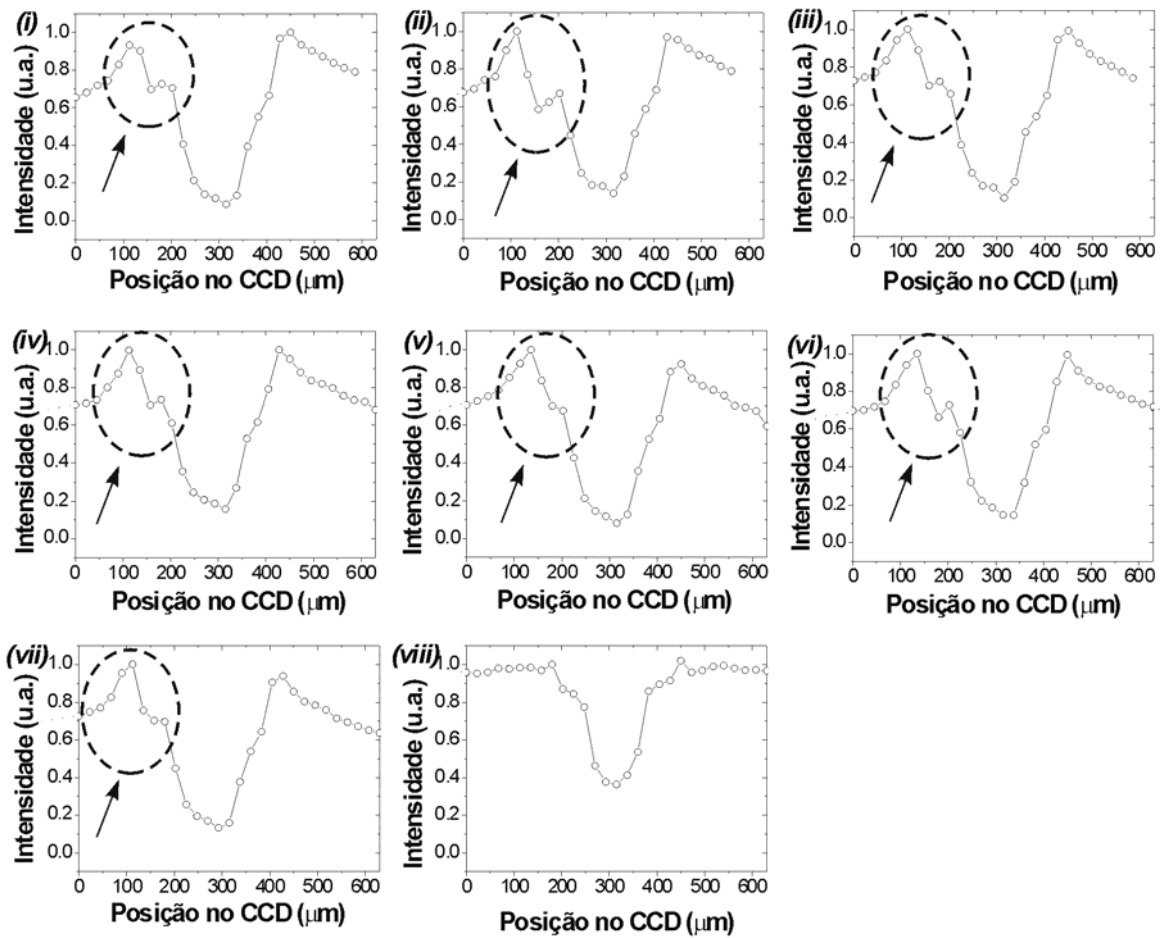


Fig. 57: Perfis das seções transversais das áreas seleccionadas (i-viii) das imagens da Fig. 56. Diferenças sutis nos perfis foram encontradas como indicado por flechas.

ICA's da fibra de poliamida, obtidas também retrodifração, com o CCD sendo cristal analisador e detector simultaneamente em um arranjo não dispersivo são mostradas na Fig. 58 em conjunto com uma imagem pelo método da propagação, uma RSM e imagens realçadas por difração (IRD's) obtidas a partir de ICA's realizadas da forma convencional (como apresentada no capítulo 4). Observa-se que as ICA's com retrodifração apresentam uma visibilidade das bordas diferente para diferentes posições angulares no perfil de difração do monocristal detector CCD, sendo superiores à RSM e à imagem obtida pelo método da propagação. Entretanto, não podem ser comparadas com as IRD's. Isto se deve a alguns motivos. O primeiro deles é a rede cristalina tensionada do CCD. Como podemos ver (Fig.

58), mesmo em uma área pequena (de aproximadamente $1 \times 1 \text{ mm}^2$) e mesmo usando retrodifração, as características de rede cristalina tensionada ainda estão presentes nas imagens. O segundo motivo é o fato do cristal ser finito ($30 \text{ }\mu\text{m}$) para a energia utilizada de aproximadamente 9 keV . Isto é, existe apenas uma pequena interação entre o feixe incidente (feixe o) com o meio monocristalino do detector CCD fazendo com que o contraste por difração (feixe $anti-h$) seja pequeno. A alternativa seria utilizar/construir um monocristal CCD mais espesso e livre de tensões a fim de se evidenciar toda a potencialidade desta técnica, contudo no arranjo não dispersivo que é mais conveniente.

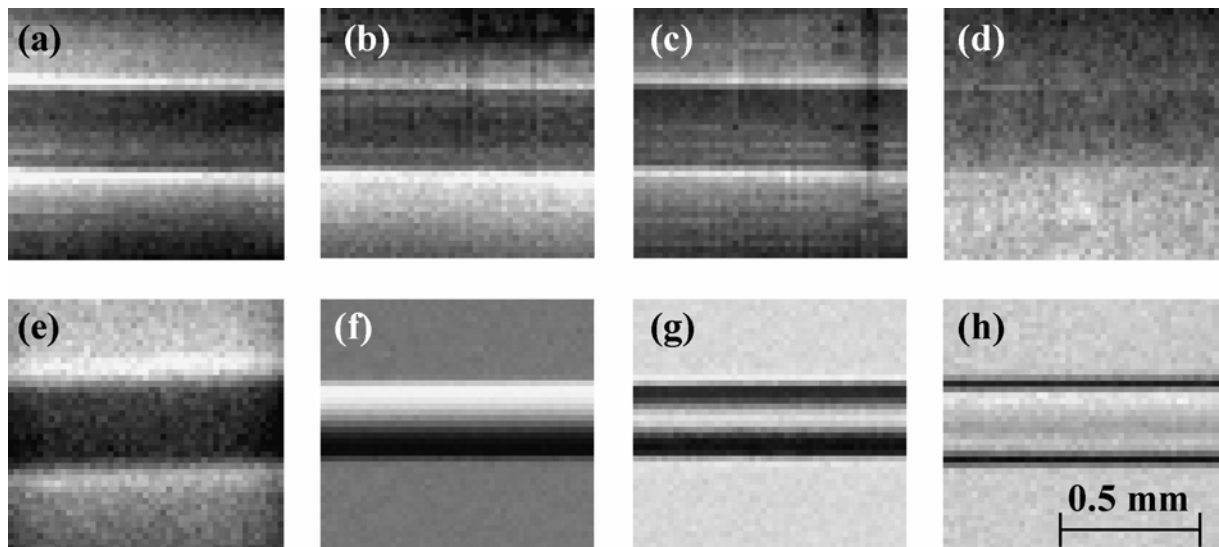


Fig. 58: Imagens da fibra de poliamida com $350 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. (a-c) ICA's em retrodifração obtidas com o CCD sendo detector e analisador para diferentes posições angulares no perfil de difração; (d) radiografia convencional utilizando radiação síncrotron monocromatizada (RSM); (e) imagem pelo método da propagação; (f-h) IRD's: (f) imagem por contraste de refração, (g) imagem por contraste de espalhamento a ultrabaixo ângulo e (h) imagem por contraste de absorção aparente, obtidas com um arranjo ICA convencional.

Na última parte desta seção vamos explorar a possibilidade de se realizar radiografias por contraste de fase utilizando a interferência das ondas estacionárias formadas entre os feixes o (incidente) e h (difratado) no meio monocristalino do detector CCD durante a condição de difração. Para isto uma topografia em retrodifração obtida no próprio CCD (auto-

retro-topografia) e uma fora do CCD com um filme (retro-topografia), como indicado na Fig. 55, foram obtidas e correlacionadas entre si. Elas estão mostradas na Fig. 59. Observa-se que algumas regiões claras/escuras na auto-retro-topografia também aparecem claras/escuras na retro-topografia. O que era esperado era exatamente o contrário, isto é o que aparece claro/escuro na auto-retro-topografia deveria aparecer escuro/claro na retro-topografia. Isso porque quando o detector CCD deixa de contar, devido a difração, a imagem por ele registrada (auto-retro-topografia) deveria apresentar contraste escuro. Conseqüentemente, a retro-topografia (registrada no filme) deveria apresentar contraste claro e, vice-versa. A explicação para este contraste contrário ao esperado seria um efeito de fase que está ocorrendo devido a mudança da fase das ondas estacionárias formadas entre os feixes o e h , dentro do meio monocristalino. Isso sugere que, se utilizarmos um monocristal CCD fino, ou espesso, e livre de tensões, podemos obter, além de ICA's utilizando o CCD como analisador e detector simultaneamente, imagens por contraste de fase baseada a interação os feixes o e h dentro do meio monocristalino do detector CCD. Lembrando, novamente, isso só seria possível utilizando retrodifração de raios x, onde a curva é larga (da ordem de milhares de μrad) e os desvios do feixe ao passar pela amostra (da ordem de centenas de μrad) ficam dentro da chamada região de reflexão total ao atingir o monocristal detector CCD. A vantagem de se utilizar um monocristal CCD fino e livre de tensões seria a de se obter também imagens pelo contraste gerado pelas franjas pendellösung (Ando *et al.*, 2001) que aparecem devido troca de energia entre os feixes o e h durante a difração.

Um último detalhe que vale destacar aqui é que as tensões na rede cristalina ao redor dos “pixels” não é muito bem observada na retro topografia da Fig. 59b porque o filme foi colocado a aproximadamente 1 m de distância do monocristal detector CCD. Este efeito poderia ser fortemente reduzido utilizando um feixe de onda parcialmente plana como

disponível em linhas de luz bem distantes da fonte, em síncrotrons de terceira geração (Espeso *et al.*, 1998).

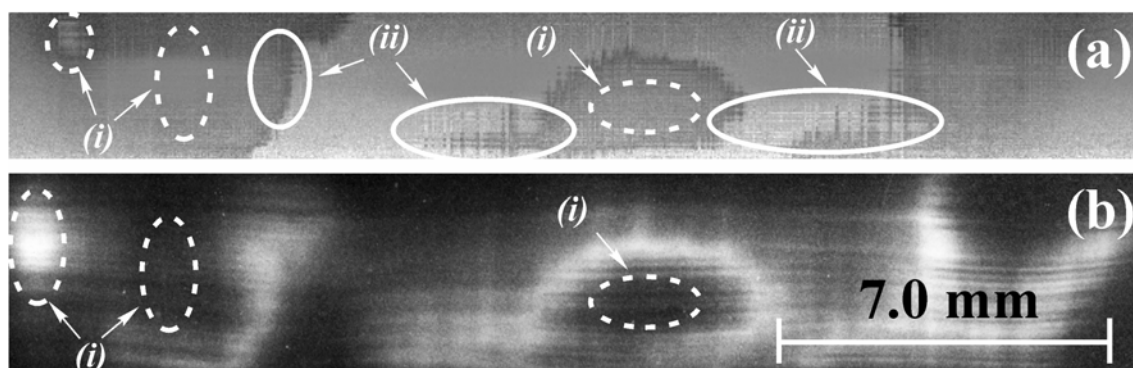


Fig. 59: (a) Auto-retro-topografia e (b) retro-topografia do monocristal detector CCD [Si(800)]. (i) Efeitos de fase e (ii) estruturas provenientes das tensões ao redor dos “pixels”.

5.6 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O detector monocristal CCD foi estruturalmente caracterizado. Como esperado, por experiência anterior (Hönnicke *et al.*, 2004a), o mesmo encontra-se com sua rede cristalina tensionada. Contudo, imagens da autodetecção da condição de difração foram realizadas pela primeira vez. O efeito de diminuição de contagem detectado foi utilizado para obter imagens por contraste de fase utilizando um cristal analisador (ICA's). Neste caso o CCD foi utilizado como detector e cristal analisador, simultaneamente. Mesmo selecionando uma pequena área para realização das ICA's, a análise das imagens tornou-se complicada pois diferentes áreas do detector difratavam em diferentes posições angulares no perfil de difração do monocristal detector CCD. Para tentar fugir deste problema tentamos fazer o mesmo tipo de experimento em ângulos de difração (θ_0) próximos de 90° , onde a largura do perfil de difração é grande (da ordem de milhares de μrad) e por esta razão o detector poderia ser considerado livre de tensões. Utilizamos dois arranjos experimentais (um dispersivo e outro não dispersivo) onde detectamos mudanças sutis nos perfis das seções transversais das imagens, em função da

posição angular no perfil de difração do monocristal detector CCD. Estas pequenas mudanças no perfil da seção transversal das imagens foram devido às tensões da rede cristalina do monocristal CCD, à espessura do monocristal CCD e à cromaticidade do feixe incidente (para o caso dispersivo). Isto poderia ser melhorado construindo-se um detector CCD livre de tensões e espesso e, para o caso dispersivo, utilizando também um feixe com uma cromaticidade menor (pelo menos da ordem da resolução em energia do monocristal detector CCD).

Por último, exploramos o uso de imagens por contraste de fase utilizando a interação dos feixes o e h dentro do meio monocristalino do detector CCD. Verificamos a validade desta interação que poderá vir a ser aplicada para o uso prático de radiografias por contraste de fase desde que se use um detector livre de tensões, fino ou espesso. No caso de cristal fino poderá ainda se explorar o contraste proveniente das franjas pendellösung (Pinsker, 1978; Authier, 2001; Ando *et al.*, 2001).

Baseados nos resultados encontrados aqui, podemos sugerir para trabalhos futuros:

- a) Construir/encomendar dois detectores CCD de conversão direta, um espesso e outro fino, ambos livres de tensões.
- b) Repetir, com o CCD espesso, as medidas de ICA's em retrodifração realizadas aqui.
- c) Tentar, com o detector CCD espesso, fazer uma imagem de algum tecido biológico a fim de comprovar a aplicação prática do método.
- d) Extrair das imagens obtidas nos itens b e c, os diferentes tipos de espalhamento, utilizando um algoritmo matemático similar ao de imagem realçada por difração (IRD).
- e) Repetir, com os detectores fino e espesso, as medidas de contraste de fase decorrentes da interação entre os feixes o e h .

f) Utilizar um tecido biológico para comprovar também a aplicação prática do método proposto no item e.

6. Microscopia de raios x utilizando difração em cristais assimétricos

6.1 Introdução

O grande interesse no desenvolvimento da microscopia de raios x está no fato desta técnica possibilitar a investigação do interior de amostras hidratadas e espessas (Denbeaux *et al.*, 2001). Essas amostras podem ser, ou não, eletro-condutoras. Além disso, amostras biológicas “in vivo” (Westneat *et al.*, 2003) e a observação de outros fenômenos como eletrodeposição “in situ” (Tsai *et al.*, 2003a) e formação e propagação de microtrincas (Cloetens *et al.*, 1997; Ludwig *et al.*, 2003; Tsai *et al.*, 2003b) também podem ser investigadas.

Diferentes técnicas estão sendo testadas na tentativa de alcançar resolução espacial sub-nanométrica em microscopia de raios x. A técnica mais antiga é baseada simplesmente na ampliação do objeto por projeção, utilizando uma fonte divergente. Neste caso a resolução espacial da imagem depende, no limite, do tamanho da fonte (Cosslett & Nixon, 1951). Com o surgimento de novas fontes, como síncrotrons, que apresentam uma emitância superior às fontes convencionais, a resolução espacial das imagens acaba sendo limitada pelo tipo de detector utilizado (filmes, CCD's, detectores de Si amorfo, "image plates" etc.) atualmente com resolução espacial limitada de $0,6 \times 0,6 \mu\text{m}^2$ a $0,7 \times 0,7 \mu\text{m}^2$ (Koch *et al.*, 1998; Kohmura *et al.*, 2003). Entretanto, em síncrotrons com altíssima qualidade de fonte (parcialmente coerentes) torna-se possível realizar imagens com resolução 10 vezes melhor do que a resolução dos detectores, com técnicas de holografia (Cloetens *et al.*, 1997). A resolução encontrada na literatura, com esta técnica, é de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ utilizando um detector

com resolução espacial de $6,6 \times 6,6 \mu\text{m}^2$ (Cloetens *et al.*, 1997). Outras técnicas, mais sofisticadas, empregando elementos ópticos magnificadores/demagnificadores para formação da imagem podem e devem ser utilizadas na busca de uma melhor resolução espacial. Entre essas técnicas pode-se citar: a difração em cristais assimétricos para magnificar o feixe (Boettinger *et al.*, 1979), lentes de Fresnel (Awaji *et al.*, 2001), lentes refratoras de raios x (Snigirev *et al.*, 1998) e espelhos do tipo Kirkpatrick-Baez (Mimura *et al.*, 2005). Estas três últimas técnicas são utilizadas para estudos de microfluorescência, microscopia por contraste de atenuação e microscopia por contraste de fase do tipo Zernike. Para essas técnicas as melhores resoluções espaciais encontradas foram de $15 \times 15 \text{ nm}^2$ (Chao *et al.*, 2005) para mais baixas energias (em torno de 600 eV), e de $80 \times 80 \text{ nm}^2$ a $120 \times 120 \text{ nm}^2$ para mais altas energias (10 –70 keV) (Mimura *et al.*, 2005, Somogyi *et al.*, 2005). A resolução espacial torna-se pior para mais altas energias devido a dificuldade na construção de lentes e espelhos de raios x com alta qualidade.

Dentre as técnicas em microscopia de raios x que utilizam elementos ópticos magnificadores, a mais antiga é a que faz uso de monocristais assimétricos para expandir o feixe. Como microscópio, a técnica foi primeiramente utilizada por Boettinger (Boettinger *et al.*, 1979) com magnificação de 25x nas duas direções e fonte convencional ($\text{CuK}\alpha$).

Uma estimativa teórica das propriedades do arranjo experimental para microscopia de raios x, utilizando difração em cristais assimétricos, foi apresentada por Spal (Spal, 2001). Em seu trabalho, ele apresenta valores ideais para magnificação, resolução espacial e energia a ser utilizada. Os melhores valores calculados foram de 89x, $300 \times 300 \text{ nm}^2$ e 8 keV, respectivamente. Segundo Spal, para maiores energias, a magnificação pode até ser aumentada, mas a resolução espacial se deteriora. Contudo, resultados experimentais contradizem a estimativa teórica de Spal. Stampanoni (Stampanoni *et al.*, 2003) utilizando

cristais assimétricos nas duas direções, com ampliação de 100 x 100 vezes e energia de 22 keV, apresenta algumas imagens com resolução espacial teórica é de 140 x 140 nm². Schäfer (Schäfer & Köhler, 2003), também utilizando cristais assimétricos em duas direções com magnificação de 210 x 85 vezes e energia de 10 keV, apresenta imagens com resolução espacial experimental de 200 x 200 nm².

Concomitantemente ao trabalho de Spal, Kobayashi (Kobayashi *et al.*, 2001) apresentou, em um trabalho utilizando cristais assimétricos e ampliações de 294 x 294 vezes, resolução espacial de 680 x 680 nm² com 15 keV. Para montagens com cristais assimétricos Kobayashi estima uma resolução espacial limite de 50 x 50 nm² causada pela profundidade de penetração dos raios x no cristal durante a difração (profundidade de extinção).

Apesar da aparente simplicidade, a microscopia de raios x utilizando difração em cristais assimétricos apresenta algumas dificuldades, como a necessidade do uso de cristais com boa qualidade de superfície e livres de tensões, além da dificuldade em construir um microscópio desse tipo sensível a contraste de fase devido a degeneração da coerência do feixe (Espeso *et al.*, 1998; Souvorov *et al.*, 1999).

Um microscópio de raios x utilizando cristais assimétricos (magnificadores) em uma dimensão foi desenvolvido e será apresentado neste capítulo. O máxima magnificação do mesmo é de 625x, isto nos fornece uma resolução espacial teórica máxima de 36 nm quando utilizamos como detector um CCD com tamanho de “pixel” de 22,5 x 22,5 μm². Duas montagens foram desenvolvidas. A primeira delas foi um microscópio por contraste de atenuação utilizando fontes convencionais em 8 keV (CuKα₁), no LORXI. A segunda montagem foi o desenvolvimento da microscopia por contraste de fase utilizando um cristal analisador (MICA) com radiação síncrotron do LNLS em 10,7 keV. Esta segunda montagem, até onde sabemos, nunca foi realizada anteriormente, e é uma maneira de se tentar realizar

imagens de alto contraste (imagem por contraste de fase) utilizando cristais assimétricos. O presente capítulo será apresentado primeiramente com a seção de arranjos experimentais, seguido dos resultados e discussões. Esta última seção será dividida em duas partes: medidas no LORXI e medidas no LNLS. O capítulo será finalizado com as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

6.2 Arranjo experimental, resultados e discussões

6.2.1 Medidas no LORXI

Utilizando a difração de raios x em cristais assimétricos montamos no LORXI um microscópio de raios x com magnificações de 25x, 85x e 625x, em uma dimensão (a imagem é bidimensional, mas o feixe é magnificado apenas em uma direção) e com resolução espacial teórica máxima de 36 nm para a energia de 8 keV. Esta resolução não foi encontrada até o momento em nenhum trabalho na literatura utilizando microscopia de raios x em altas energias. O microscópio foi primeiramente montado a partir de dois cristais assimétricos Si(333). Estes cristais foram obtidos a partir de um tarugo de Si [001]. O mesmo foi orientado e cortado à 9,5° em relação ao plano (001) (Fig.60), de tal forma que o ângulo de entrada em relação a superfície (ψ_0) é de 2,3° e o de saída (ψ_h), também em relação à superfície, é de 92,8° para a difração dos planos Si(333) em 8 keV. Esses ângulos de entrada e saída nos dão como resultado uma constante de magnificação ($m = |\gamma_h| / |\gamma_0|$) de aproximadamente 25x para cada cristal. Como utilizamos dois cristais a constante de magnificação é de 625x. Os parâmetros γ_h e γ_0 estão definidos no apêndice A. Eles são dados em função dos cossenos diretores dos ângulos formados pela normal à superfície do cristal com o feixe incidente (o) e o feixe difratado (h), respectivamente (Fig. 69, apêndice A).

Também é possível utilizar as magnificações intermediárias de 25x (utilizando apenas um cristal assimétrico) com difração dos planos Si(333) e de 85x de magnificação com a difração dos planos Si(333) no primeiro cristal (aumento de 25x) e, Si(422) no segundo cristal (aumento de 3,4x).

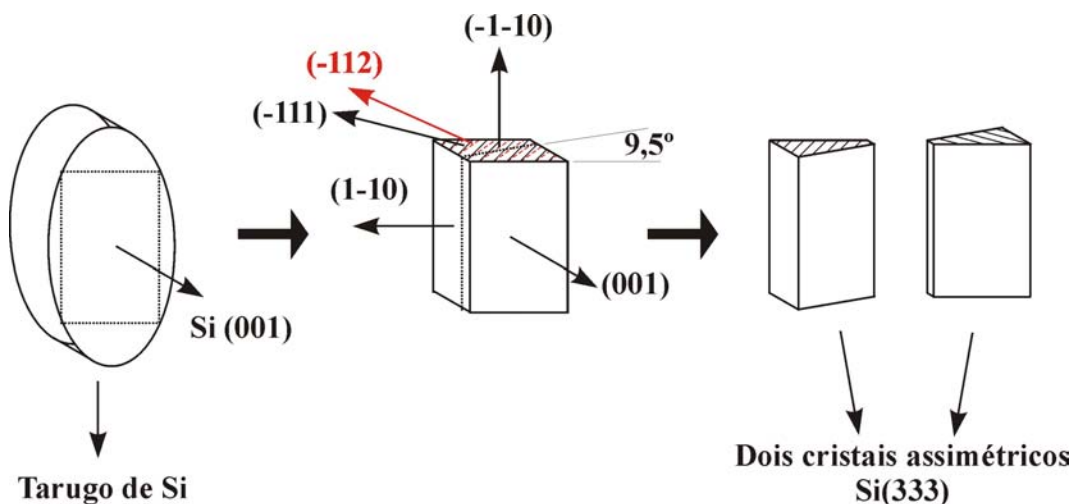


Fig. 60: Esquema do corte dos monocristais assimétricos Si(333). O ângulo entre planos (-111) e (001) é igual 54,7°. O corte foi feito com um ângulo de 9,5° em relação ao plano (001).

Os dois cristais assimétricos (magnificadores) foram montados sobre um difratômetro duplo eixo (Rodrigues *et al.*, 1987) num arranjo não dispersivo (+,-). Um monocristal monolítico Si(111) do tipo “channel-cut” foi utilizado como pré-monocromador, a fim de selecionar a energia em 8 keV ($\text{CuK}\alpha$). Uma fibra de vidro com diâmetro de 30 μm (calibrado pelo seu padrão de difração utilizando um laser de He-Ne) foi utilizada como amostra. A representação esquemática da montagem experimental encontra-se na Fig. 61.

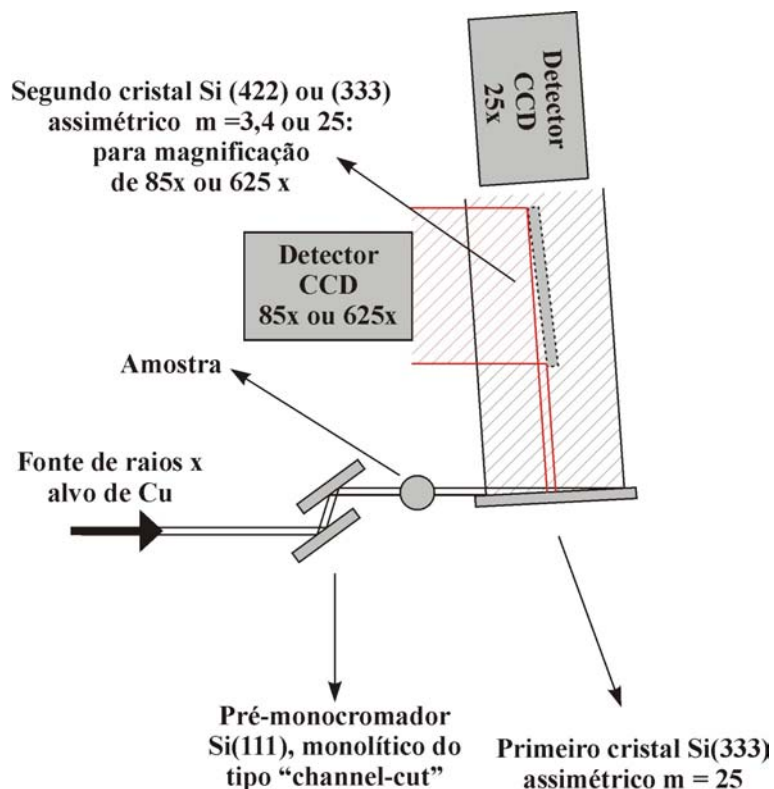


Fig. 61: Esquema experimental do microscópio de raios x por contraste de atenuação, utilizando difração em cristais assimétricos (magnificadores). Um pré-monocromador monolítico Si(111) do tipo "channel-cut" foi utilizado para selecionar a energia em 8 keV ($\text{CuK}\alpha$).

Os resultados obtidos foram bastante promissores e são mostrados nas Figs. 62 e 63 para magnificações de $25x$, $85x$ e $625x$. A partir desses resultados foram calibradas a magnificação e a resolução espacial do microscópio. As magnificações teóricas de $25x$ e $85x$ foram confirmadas experimentalmente utilizando a fibra de vidro de $30\ \mu\text{m}$ de diâmetro e, então, medindo-se o tamanho da imagem obtida no detector CCD, a partir do número de "pixels" (cada "pixel" com tamanho de $22,5\ \mu\text{m}$). Tamanhos de $0,75\ \text{mm}$ e $2,55\ \text{mm}$ para as magnificações de $25x$ e $85x$ foram encontrados, confirmando o valor teoricamente previsto. Para determinação da resolução espacial, utilizou-se de um método derivativo no qual mede-se a largura (W) da derivada nas bordas da seção transversal da imagem como mostrado na Fig. 62. Resoluções espaciais de $3\ \mu\text{m}$ e $2\ \mu\text{m}$ para as magnificações de $25x$ e $85x$ foram encontradas. Estes valores estão distantes dos valores previstos teoricamente de $1\ \mu\text{m}$ e $0,2$

μm , isto devido a diversos fatores. O primeiro deles é o tempo de exposição longo (da ordem de 1 h) e o arranjo não dispersivo (+,-) entre os dois cristais assimétricos que não é muito estável porque as larguras dos perfis de difração são muito estreitas. Se os cristais variarem angularmente durante a exposição, o feixe difratado muda de posição no detector CCD, borrando a imagem. Outro problema, com relação à estabilidade, é o posicionamento da fibra. Por exemplo, para o caso de magnificação de 85x, se a fibra transladar 10 μm , isto aparece como um deslocamento de 850 μm (ou aproximadamente 38 “pixels”) no detector. O caso mais crítico é o caso da magnificação de 625x (tempo de exposição no LORXI em torno de 50 h), onde apenas 1 μm de deslocamento da fibra representa um deslocamento no filme, ou CCD de 625 μm . Esse é o principal fator para que as bordas da fibra não possam ser facilmente identificadas na Fig. 63. O último problema é a qualidade da superfície dos cristais assimétricos responsável por estruturas que aparecem nas imagens e atrapalham a resolução das mesmas. Isto fica mais evidenciado na Fig. 63 onde estruturas decorrentes do abrasivo utilizado no polimento dos cristais são claramente visíveis. Isso poderia ser solucionado fazendo-se apenas o polimento químico ou, para os casos mais críticos, polimento mecânico-químico. O problema da instabilidade pode ser solucionado utilizando fontes de raios x de maior fluxo, como o caso dos síncrotrons, onde o tempo de exposição pode ser reduzido à apenas alguns segundos. Neste caso, como o fluxo de fótons é maior, pode-se explorar o uso de microscopia de raios x por contraste de fase utilizando um cristal analisador (MICA). Nesta direção submetemos um projeto para medidas no LNLS. O mesmo foi aprovado e realizado. Os resultados serão apresentados na próxima sub-seção.

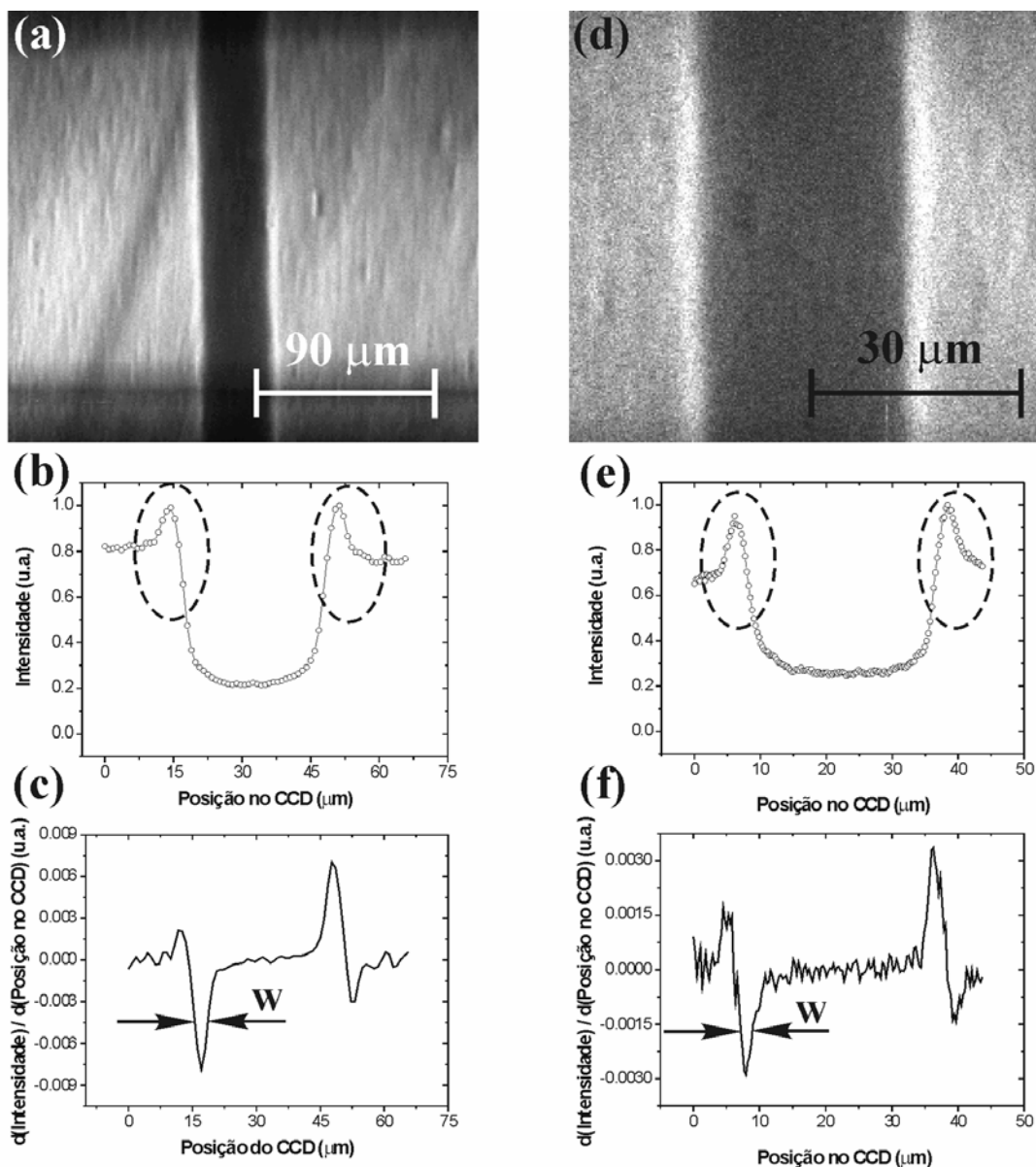


Fig. 62: (a) Microscopia de raios x em 8 keV da fibra de vidro de 30 μm com magnificação de 25x (com apenas o primeiro cristal assimétrico). Tempo de exposição: 1 h. (b) Seção transversal da imagem da fibra apresentada em (a), mostrando, com círculos tracejados, efeitos de refração e reflexão total nas bordas da fibra. (c) Derivada da seção transversal da imagem, mostrando a largura (W) próxima a borda. Este valor (W), dividido pela magnificação (m) nos fornece a resolução espacial de 3 μm . (d) Microscopia de raios x em 8 keV da mesma fibra, com magnificação de 85x, utilizando a difração Si(333) no primeiro cristal assimétrico e a difração Si(422) no segundo cristal assimétrico. Tempo de exposição: 1 h. (e) seção transversal da imagem da fibra apresentada em (d), mostrando, com círculos tracejados, efeitos de refração e reflexão total nas bordas da fibra. (f) Derivada da seção transversal da imagem, mostrando a largura (W) próxima a borda. Este valor (W), dividido pela magnificação (m) nos fornece a resolução espacial de 2 μm .

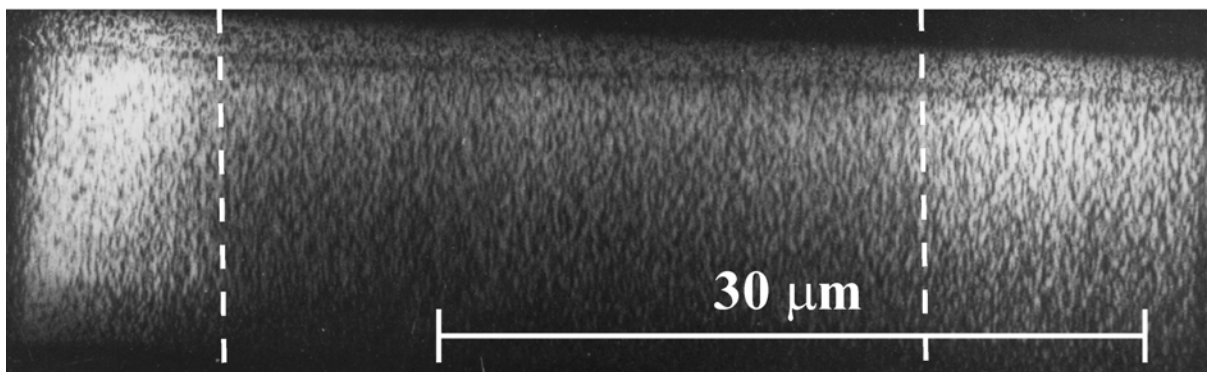


Fig. 63: (a) Fibra de vidro de 30 μm (área limitada pelas linhas tracejadas) com magnificação de 625 vezes, com os dois magnificadores difratando os planos Si(333) em 8 keV. A imagem não é nítida, denunciando problemas de estabilidade do conjunto e da qualidade da superfície dos magnificadores. Tempo de exposição: 50 h, utilizando filme de alta resolução espacial (Kodak M5).

6.2.1 Medidas no LNLS

As medidas de microscopia de raios x por contraste de fase utilizando um cristal analisador (MICA) foram realizadas na estação experimental XRD2 no LNLS. O arranjo experimental, esquematicamente representado na Fig. 64, é bem similar ao utilizado nas medidas definitivas de ICA's no LNLS. O monocromador da linha XRD2 foi utilizado para selecionar a energia do feixe incidente em 10,7 keV. O arranjo ICA, com dois cristais monolíticos do tipo “channel-cut”, foi montado sobre um difratômetro duplo eixo seguido de um outro difratômetro duplo eixo, onde os cristais assimétricos (magnificadores) foram fixados. Os cristais assimétricos utilizados foram os mesmos utilizados nas montagens no LORXI, entretanto, utilizando difração dos planos Si(444). Para a energia utilizada de 10,7 keV o feixe de raios x nos cristais apresenta as mesmas características quando utilizando a difração dos planos Si(333) em 8 keV, isto é, o ângulo de entrada em relação a superfície (ψ_0) é de $2,3^\circ$ e o de saída (ψ_h), também em relação à superfície, é de $92,8^\circ$, fornecendo uma constante de magnificação ($m = |\gamma_h| / |\gamma_0|$) de aproximadamente 25x para cada cristal. Logo, quando utilizamos os dois cristais, a constante de magnificação é de 625x. A magnificação intermediária de 85x não é possível nesta montagem, em 10,7 keV.

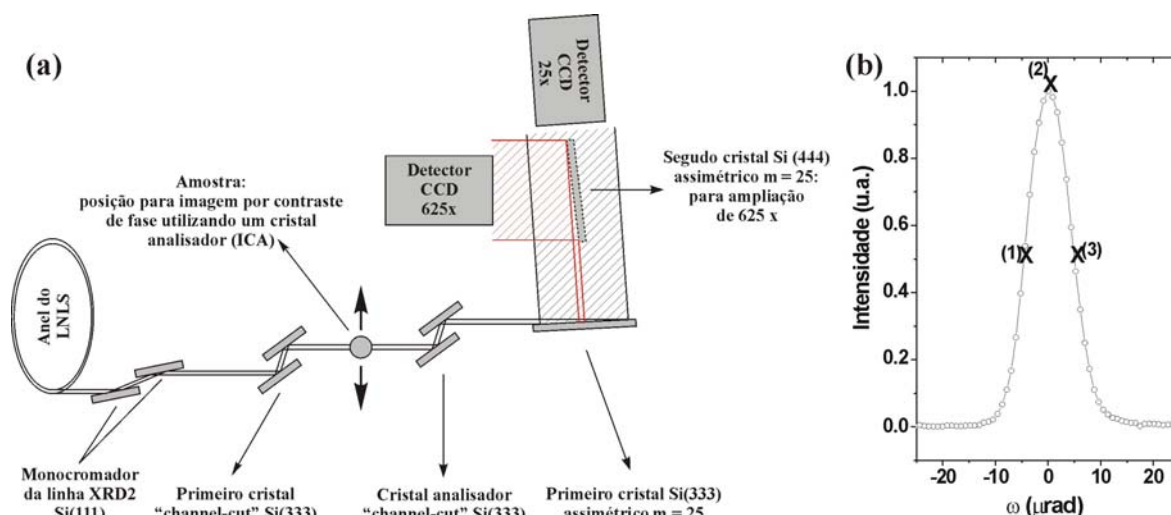


Fig. 64: (a) Representação esquemática do microscópio por contraste de fase utilizando um cristal analisador, em 10,7 keV, na estação XRD2 do LNLs. (b) Perfil de difração do cristal analisador monolítico Si(333) ("channel-cut") mostrando as posições angulares onde as MICA's foram obtidas.

As amostras utilizadas foram uma fibra de vidro de diâmetro 30 μm , duas fibras de poliamida de diâmetro 90 μm e 300 μm , respectivamente e uma grade micrométrica com furos circulares de 20 μm e passo de 50 μm . MICA's foram obtidas para diferentes posições angulares do cristal analisador ["channel-cut" Si(333)] e coletadas no CCD. Este último foi colocado após o primeiro (magnificação de 25x) ou segundo (magnificação 625x) magnificador (Fig. 64). Na Fig. 65 são mostradas MICAS's da fibra de poliamida, utilizando apenas o primeiro magnificador (25x). As imagens foram obtidas em duas posições angulares distintas no perfil de difração do cristal analisador (posições 1 e 3 na Fig. 64b, correspondendo ao flanco em ângulos menores e flanco em ângulos maiores). Observa-se uma mudança significativa no contraste para as duas diferentes posições angulares no perfil de difração, indicando a funcionalidade do método proposto aqui. Além disso, apesar das amostras apresentarem-se retas, observam-se curvaturas nas duas imagens obtidas. Estas curvaturas podem ser bem acentuadas, como mostrado nas MICA's da fibra do poliamida de diâmetro 90 μm (Fig. 66), e são devido às curvaturas dos campos de onda nos cristais

assimétricos devido aos mesmos estarem com sua rede tensionada (Authier, 2001; Yan & Noyan, 2005). Esta tensão é decorrente do próprio peso do cristal, que tensiona o mesmo quando montado no plano de espalhamento vertical utilizado nos síncrotrons. Esse problema é difícil de ser evitado, entretanto pode ser resolvido tentando-se construir cristais com dispositivos de alívio de tensões mais eficientes.

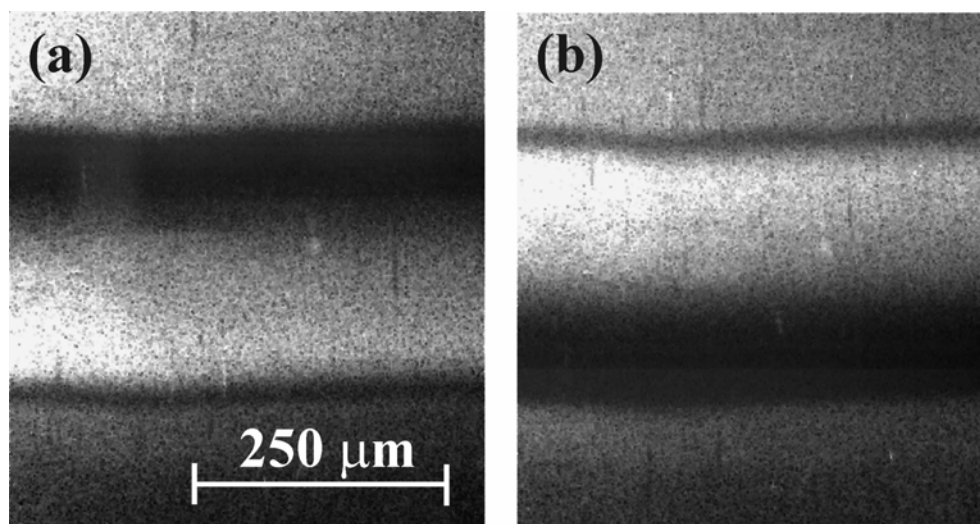


Fig. 65: MICA's da fibra de poliamida de diâmetro 300 μm , obtida em duas posições angulares distintas no perfil de difração do cristal analisador para magnificação de 25x; (a) e (b) correspondendo as posições 1 e 3 na Fig. 64b, respectivamente.

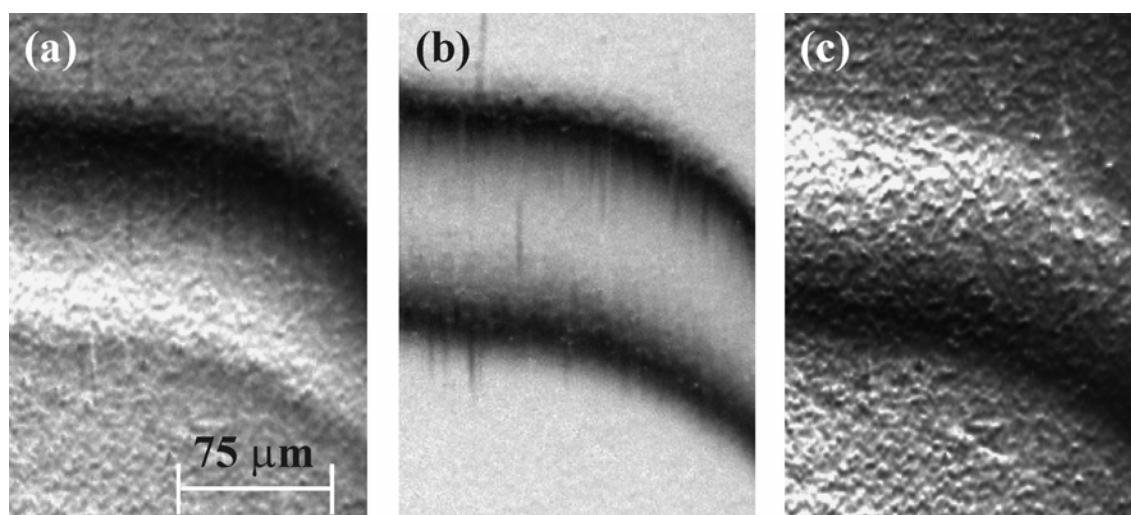


Fig. 66: MICA's da fibra de poliamida de diâmetro 90 μm , obtida em três posições angulares distintas no perfil de difração para magnificação de 25x; (a), (b) e (c) correspondendo as posições 1, 2 e 3 na Fig. 64b, respectivamente.

Ainda para verificar a magnificação de 25x, prevista quando utilizando apenas um magnificador, a grade micrométrica foi utilizada. Esta grade é de Ni recoberta com Au, com espessura total de 5 μm e passo de 50 μm . A imagem da mesma é apresentada na Fig. 67. Observa-se uma imagem deformada, ao invés de furos circulares brancos (da grade onde passam os raios x) observam-se elipsóides (ou traços brancos), decorrentes da magnificação em apenas uma direção. Contudo, quando os “pixels” da imagem foram contados, para a distância de 1 passo, conseguimos verificar experimentalmente a magnificação de 25x da imagem.

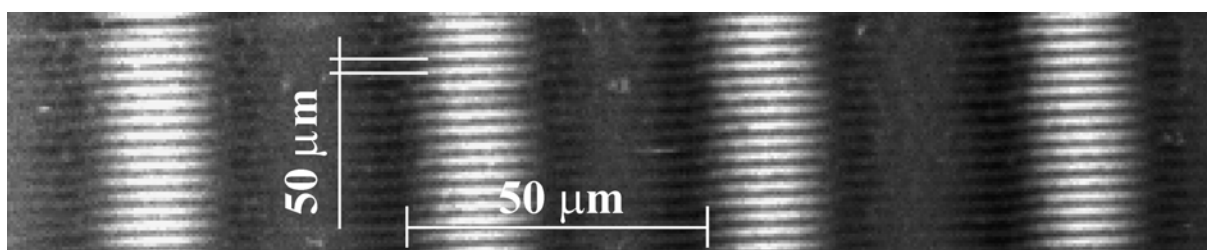


Fig. 67: MICA da grade micrométrica obtida no máximo do perfil de difração (posição 2, na Fig. 64b), com magnificação de 25 x.

MICA's da mesma fibra de 90 μm , mostrada na Fig. 66, foram também obtidas de uma posição no cristal onde as tensões são menores, como mostrado na Fig. 68, para diferentes posições angulares do cristal analisador. Em conjunto, são mostradas as seções transversais das mesmas imagens. Observa-se, novamente, diferentes formas de contraste para diferentes posições angulares do cristal analisador, o que pode ser confirmado pelo perfil das seções transversais das imagens. Isso mostra a total viabilidade do método proposto aqui. Sobre a resolução espacial, utilizando o mesmo método mostrado na sub-seção anterior o valor encontrado foi de 18 μm . Entretanto aquele método não pode ser utilizado aqui pelo fato de não sabermos se a ausência de uma borda brusca é um problema de estabilidade (vibração da amostra) ou se realmente é uma característica do perfil da seção transversal da imagem. A forma correta de determinar a resolução espacial a partir destas imagens é simular o perfil

teórico da seção transversal da imagem da fibra, utilizando uma resolução espacial de $0,9 \mu\text{m}$. A partir disso, verificar quanto vale a largura da derivada na borda da fibra e, então comparar este resultado com o resultado obtido da derivada da seção transversal da imagem obtida experimentalmente. A diferença entre a largura da derivada nas bordas da fibra, na seção transversal da imagem experimental e teórica, será o valor estimado da resolução espacial. Isso ainda não foi verificado, mas está sendo desenvolvido.

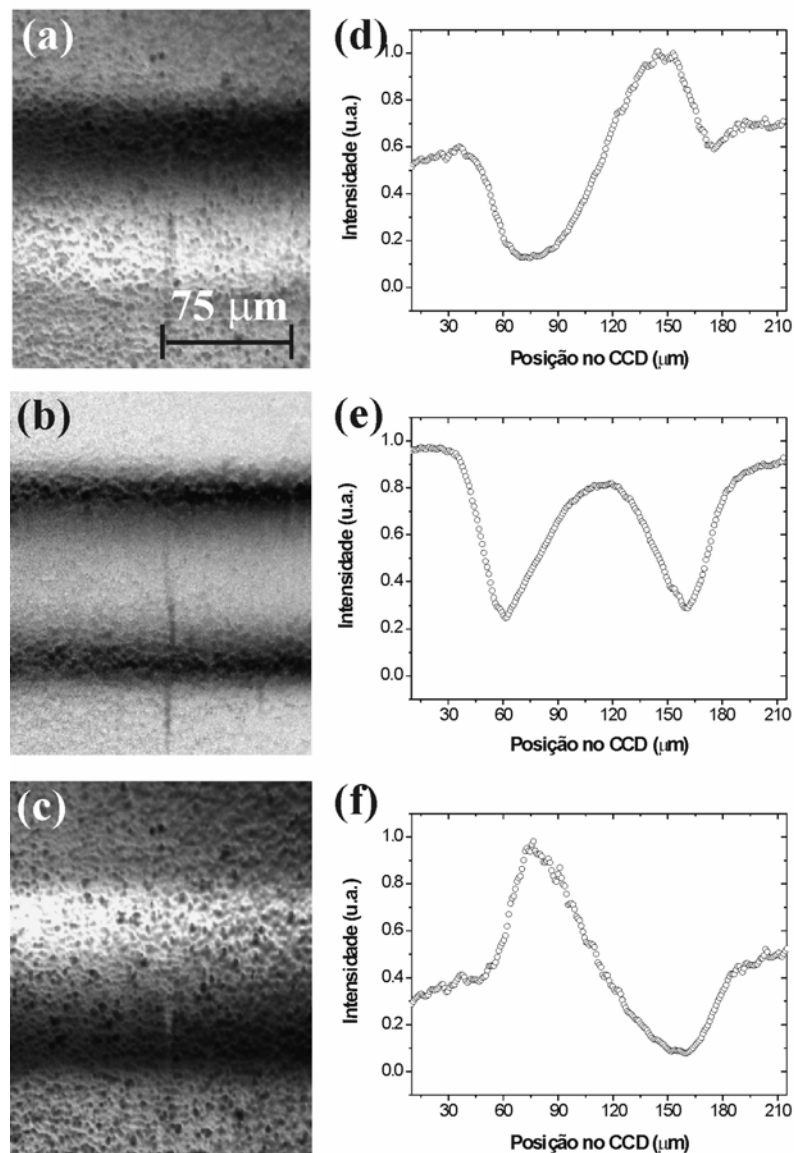


Fig. 68: MICA's da fibra de poliamida de diâmetro $90 \mu\text{m}$, obtida em três posições angulares distintas no perfil de difração para magnificação de 25x; (a),(b) e (c)

correspondendo as posições 1, 2 e 3 na Fig. 64b, respectivamente. (d-e) Seções transversais das MICA's mostradas em (a-c), respectivamente.

Com relação às imagens com amplificação de 625 x, tentamos obter imagens com a fibra de vidro de 30 μm . Contudo, a tensão nos dois cristais assimétricos impossibilitou a visibilidade da fibra na imagem. Vale lembrar que tempos de exposição da ordem de 20 minutos foram identificados como suficientes para a realização deste tipo de imagem fazendo com que, no futuro próximo, possamos realizar experimentos utilizando esse arranjo experimental com magnificação de 625x, desde que possamos providenciar cristais assimétricos livres de tensões e com boa qualidade de superfície.

6.3 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Um microscópio de raios x utilizando cristais assimétricos (magnificadores) em uma dimensão foi construído utilizando fonte convencional e fonte síncrotron. Para fonte convencional (LORXI) o microscópio, baseado no contraste por atenuação, apresentou-se viável para realização de imagens com magnificação de 25x e 85x com resolução espacial de 3 μm e 2 μm , respectivamente. Para a magnificação de 625x o mesmo apresentou problemas de instabilidade, devido ao grande tempo de exposição necessário. Este foi um dos motivos que nos levou a realizar medidas no LNLS onde, devido ao maior fluxo de fótons, tornou-se possível realizar microscopias de raios x por contraste de fase utilizando um cristal analisador (MICA's). As MICA's obtidas com magnificação de 25x mostraram uma mudança significativa de contraste para diferentes posições angulares do cristal analisador, mostrando a completa viabilidade do método que propusemos aqui. Medidas com ampliação de 625x não deram bons resultados pelo fato dos magnificadores apresentarem sua rede cristalina tensionada. Entretanto verificamos que o fluxo de fótons em 10,7 keV no LNLS torna viável a realização do experimento, uma vez que tempos de exposição da ordem de 20 minutos foram

identificados como suficientes. Baseados nesses resultados preliminares podemos sugerir os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- a) Desenvolver teoricamente o algoritmo de determinação da resolução espacial em microscopia de raios x por contraste de fase utilizando um cristal analisador (MICA) – projeto em andamento.
- b) Projetar e fabricar cristais assimétricos com dispositivos de alívio de tensão mais eficientes.
- c) Fazer polimento mecânico-químico nos cristais
- d) Caracterizar os cristais, no plano vertical de espalhamento, utilizando topografia de raios x, para verificar a existência de tensões devido ao próprio peso.
- e) Repetir as medidas e as análises de dados apresentadas aqui.
- f) Montar um microscópio utilizando difração em monocristais assimétricos com ampliações de, pelo menos, 25 vezes nas duas direções com o objetivo de utilizar o mesmo em aplicações biológicas.

APÊNDICE A

ALGUNS PARÂMETROS DA TEORIA DINÂMICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A.1 Introdução

O uso da teoria dinâmica de difração de raios x se justifica neste trabalho pois a maioria dos monocromadores de Si utilizados são livres de discordâncias (monocristais perfeitos). No caso dos monocromadores (Si e diamante) que apresentaram tensões na rede cristalina e discordâncias, a interação dinâmica entre os feixes difratados (o e h), no interior do cristal também deve ser considerada, pois os mesmos apresentaram perfis de difração da ordem de algumas dezenas de microradianos, caracterizando-os como quase-perfeitos.

Existem, em geral, duas teorias que podem ser utilizadas para descrever a intensidade resultante da difração de raios x por meios cristalinos. A mais conhecida, a teoria cinemática de difração de raios x (TC), trata o espalhamento da onda eletromagnética incidente sobre cada elemento de volume da amostra como independente de outros elementos de volume. Geralmente ela é utilizada quando se trabalha com materiais policristalinos. A outra é a teoria dinâmica de difração de raios x (TD). Esta leva em conta todas as interações da onda eletromagnética com o meio cristalino. É utilizada quando se trabalha com a difração em monocristais perfeitos, monocristais levemente tensionados e cristais mosaicos (cristais formados de pequenas porções de monocristais levemente desorientados). Nesse caso, o campo de onda formado no meio monocristalino consiste de um feixe incidente e demais feixes difratados coerentemente acoplados (difração de múltiplos planos, simultaneamente – difração múltipla). Neste apêndice será apresentada a aproximação de dois feixes, que tem

solução analítica e funciona bem para muitos dos casos apresentados neste trabalho. Logo, por esta aproximação, será considerado um acoplamento entre o feixe incidente (o) e somente um feixe difratado (h). Na apresentação da teórica será também utilizada a aproximação de onda plana e monocromática, cristal centro-simétrico (silício, germânio e diamante) e semi-infinito (espesso), para difração no caso Bragg simétrico. Também se utiliza a definição para polarização Σ , como aquela paralela aos planos de Bragg e, para polarização π , aquela perpendicular aos planos de Bragg.

Um dos resultados da TD, para o caso e aproximação utilizados, é que o módulo dos vetores de onda (no meio monocristalino), na direção de incidência (o) e na direção de difração (h), diferem muito pouco do módulo do vetor de onda no vácuo e as amplitudes das ondas difratadas (o e h) são diferentes de zero apenas em uma pequena região do espaço recíproco, onde existe o acoplamento entre as ondas.

A base da TD está em resolver as equações de Maxwell considerando uma constante dielétrica periódica e complexa. Outra condição é que as soluções das equações de onda sejam consistentes com a Lei de Bragg.

Da TD o que será utilizado no presente trabalho são as curvas do fator de extinção, as curvas de refletividade e suas larguras à meia altura (LMA), a forma completa da lei de Bragg (FCLB) e a expressão para a resolução em energia obtida da diferenciação da FCLB. Todos esses parâmetros servem para a análise dos resultados experimentais obtidos.

A.2 Fator de atenuação e fator de extinção

A.2.1 Susceptibilidade elétrica

A susceptibilidade elétrica (χ) é uma constante complexa que é definida como uma função periódica tridimensional (somatório) com o mesmo período da rede cristalina. Esta é,

então, dada por:

$$\chi = \sum_m \chi_m \exp \left[-2\pi i \left(\vec{h}_m \vec{r} \right) \right] \quad (A1)$$

Para o caso de difração múltipla (diferentes planos estão em condição de difração para um único feixe incidente, para um mesmo comprimento de onda e para uma mesma energia) existirá um único valor de χ_m (χ_0) referente ao feixe incidente (o), e diferentes valores de χ_m para cada plano de difração. Para o caso de dois feixes considera-se apenas o valor de χ_0 e apenas um valor de χ_m (χ_h), correspondente ao plano de difração utilizado.

A.2.1 Fator de atenuação

Para a faixa dos raios x, o índice de refração de um meio qualquer difere muito pouco da unidade e é nessa diferença que se encontra a física do processo de espalhamento dos raios x pela matéria. Frequentemente, expressa-se o índice de refração por uma quantidade complexa, onde a parte real está associada ao desvio da trajetória do feixe de raios x, e a parte imaginária está associada ao coeficiente de atenuação linear.

O coeficiente de atenuação linear (μ), para o caso de monocristais longe da condição de difração, é dado por três contribuições: a absorção fotoelétrica (μ^f), o espalhamento por efeito Compton (μ^C) e o espalhamento por efeitos térmicos (fônons) (μ^T). Entretanto, os dois últimos (μ^C e μ^T), para a faixa de energia e temperatura utilizados no presente trabalho, são muito pequenos. Então, o coeficiente de atenuação linear é aproximadamente igual à absorção fotoelétrica e pode ser escrito como:

$$\mu = -\frac{2\pi}{\lambda} \chi_{0i} \quad (A2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e χ_{0i} é a parte imaginária de χ_0 .

Para fins práticos, torna-se necessário definir o fator de extinção, que nada mais é do

que o coeficiente de atenuação projetado na direção normal à superfície do cristal. Dessa forma o fator de atenuação (σ) é dado por:

$$\sigma = \frac{\mu}{\gamma_0} \quad (\text{A3})$$

Onde γ_0 é o cosseno diretor do ângulo de incidência (ψ_0) em relação à normal à superfície do cristal (Fig. 69).

A.2.2 Parâmetros γ_0 e γ_h

$$\gamma_0 = \cos \psi_0 \quad , \quad \gamma_h = \cos \psi_h \quad (\text{A4})$$

As variáveis ψ_0 e ψ_h representam os ângulos formados entre a normal à superfície e os feixes incidente e difratado, respectivamente (Fig. 69). Para o caso Bragg simétrico, $\psi_0 = \pi/2 - \theta_0$ e $\psi_h = \pi/2 + \theta_0$, logo $|\gamma_0| = |\gamma_h|$. θ_0 é o ângulo onde ocorre a difração. Este ângulo é levemente diferente do ângulo de Bragg (θ), devido à diferença do índice de refração do ar e do meio (cristal) utilizado.

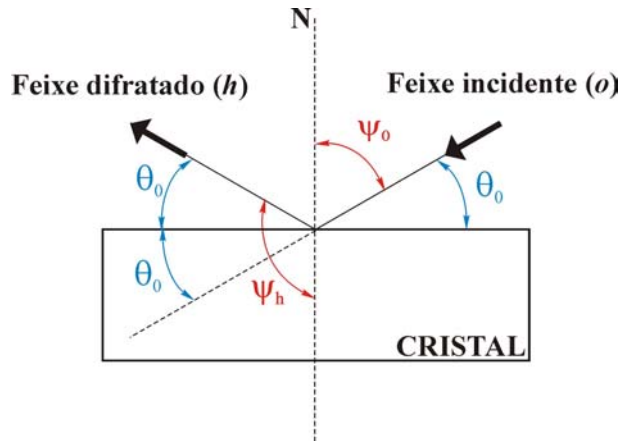


Fig. 69: Representação esquemática de um cristal em condição de difração, mostrando o ângulos de incidência e difratado em relação à normal à superfície (ψ_0 e ψ_h). Os mesmos são utilizados para determinação dos cossenos diretores (γ_0 e γ_h). θ_0 é o ângulo de difração.

A.2.3 Relação entre y e a variável angular η

Uma variável angular frequentemente utilizada é η (ou $\Delta\theta = \theta_0 - \theta$), que representa um incremento em ψ_0 (ou θ_0). Para simplificar um pouco as expressões finais, serão definidas aqui duas variáveis angulares (α e β) dadas por:

$$\alpha = \left| \frac{k}{K} \right| \eta \sin(2\theta) = \left(1 - \frac{|\chi_0|}{2} \right) \eta \sin(2\theta) \quad (\text{A5})$$

$$\beta = 2\alpha - \chi_0 \left(1 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right) = 2(\alpha - \chi_0) \quad (\text{A6})$$

Onde θ é o ângulo de Bragg. Dessa forma tem-se para a variável y :

$$\begin{aligned} y = \frac{\beta}{2C|\chi_h|} &= \frac{2(\alpha - \chi_0)}{2C|\chi_h|} = \frac{-\chi_0 + \frac{k}{K} \eta \sin(2\theta)}{C|\chi_h|} = \frac{-\chi_0 + \left(1 - \frac{|\chi_0|}{2} \right) \eta \sin(2\theta)}{C|\chi_h|} \\ \Rightarrow y &= \frac{\chi_0(q-1) - \alpha q}{2C|q|^{\frac{1}{2}}|\chi_h|} \quad (\text{A7}) \end{aligned}$$

Onde $q = \gamma_0/\gamma_h = 1/m$, m é a constante de magnificação e C é a constante de polarização:

$C = 1$ para polarização Σ e $C = \cos(2\theta)$ para polarização π .

A.2.4 Desenvolvimento e Parâmetros do Fator de Extinção

A partir do desenvolvimento da equação fundamental da TD (Pinsker, 1978), pode-se encontrar os vetores de onda no interior do meio monocristalino. O fator de extinção, proporcional a parte imaginária do vetor de onda é dado por:

$$\sigma_e = 4\pi \left\{ -\frac{K\chi_{0i}}{2\gamma_0} - \frac{K}{4|\gamma_h|} [\beta_i \pm W_i] \right\} \quad (\text{A8})$$

onde β_i é a parte imaginária da variável β e, W_i a parte imaginária de uma nova variável W . β_i e W são dadas por:

$$\beta_i = 2|\chi_{0i}| \quad (\text{A9})$$

$$W = \sqrt{\beta^2 - 4C^2 \chi_h^2} \quad (\text{A10})$$

Definindo valores para a e b , a fim de separar a parte real e imaginária da raiz em W , tem-se:

$$a = \beta_r^2 - \beta_i^2 - 4C^2 \phi_h \quad (\text{A11})$$

$$b = 2\beta_r \beta_i - 4C^2 \Psi_h \quad (\text{A12})$$

onde:

$$\phi_h = |\chi_{hr}|^2 - |\chi_{hi}|^2 \quad (\text{A13})$$

$$\Psi_h = 2|\chi_{hr}||\chi_{hi}| \quad (\text{A14})$$

Pode-se deixar a e b em termos de y_r (parte real de y , nos livros chamado de $y = -y_z$), tal que:

$$a(y) = y_r^2 - g^2 - 1 \quad (\text{A15})$$

$$b(y) = -2y_r g - \frac{\Psi_h}{\phi_h} \quad (\text{A16})$$

$$g = -\frac{\beta_i}{l} \quad (\text{A17})$$

$$l = 2C\sqrt{\phi_h} = \frac{\beta_r}{y_r} \quad (\text{A18})$$

Ainda para W , separando em parte real e imaginária:

$$W_r(y) = \frac{W_r}{l} \quad ; \quad W_i(y) = \frac{W_i}{l} \quad (\text{A19})$$

Dessa forma, aproximando os valores de W_r e W_i em termos de y_r :

$$W_r(y) = l\sqrt{(y_r^2 - 1)} \quad (\text{A20})$$

$$W_i(y) = \frac{\beta_r \beta_i - 2C^2 \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right) \Psi_h}{\left[\beta_r^2 - 4C^2 \left(\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \right) \phi_h \right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{\mu |\gamma_h|}{2\pi K \sqrt{y_r^2 - 1}} \left[\frac{2y_r}{\gamma_0} - \frac{2\varepsilon}{|\gamma_0|} \right] \quad (\text{A21})$$

onde:

$$\varepsilon \approx 1 + \chi \quad (\text{A22})$$

Dividindo-se, a região de difração, em três partes, $y < -l$, $-l < y < l$ e $y > l$, o valor de σ_e , nas regiões I e III (adjacentes a região de “reflexão total”) será:

$$\sigma_e^{I,III} = C \left| \frac{\chi_{hr}}{\chi_{hi}} \right| \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{a^2(y) + b^2(y)} - a^2(y) \right)} = \frac{\mu}{\gamma_0} \left[\frac{y_r - \varepsilon}{\sqrt{y_r^2 - 1}} \right] \quad (\text{A23})$$

E, para a região II teremos:

$$\sigma_e^{II} = \mu \left[\frac{C |\chi_{hr}|}{|\chi_{0i}| \gamma_0} \left(\frac{1}{2} \left(\sqrt{a^2(y) + b^2(y)} + a(y) \right) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{A24})$$

Que na forma aproximada ($b \ll a$), ou seja, a parte imaginária de W é pequena comparada com a parte real, fica:

$$\sigma_e^{II} = \mu \left[\frac{C |\chi_{hr}|}{|\chi_{0i}| \gamma_0} \sqrt{1 - y_r^2} \left(1 + \frac{b^2}{8(1 - y_r^2)} \right) \right] \quad (\text{A25})$$

Falta, entretanto, o valor do coeficiente de extinção para $y = \pm l$ que, por Pinsker (Pinsker, 1978), é dado por:

$$\sigma^{\pm 1} = \frac{\mu}{\gamma_0} \sqrt{C \frac{|\chi_{hr}|}{|\chi_{0i}|} (1 \mp \varepsilon)} \quad (\text{A25})$$

Estas últimas quatro equações foram utilizadas para obtenção dos perfis do fator de extinção, por um programa realizado em linguagem PASCAL (Hönnicke, 2002a).

A.3 Refletividade em Caso Bragg para cristal Semi-infinito

A refletividade, para um monocristal perfeito, é dada, de acordo com a TD, pela razão das amplitudes das ondas difratadas e incidente no meio. A curva de refletividade (R) é conhecida como curva de Darwin-Prince. Esta é dada pela seguinte expressão:

$$R = L - \sqrt{L^2 - 1} \quad (\text{A26})$$

Separando a parte real e a parte imaginária de y (com $y_r = -y_z$), tem-se:

$$y_z = -\frac{\beta_r}{2C|\chi_{hr}|} \quad ; \quad g = -\frac{\beta_i}{2C|\chi_{hr}|} \quad (\text{A27})$$

onde β_i e β_r são as partes reais e imaginárias do parâmetro β , dado por (A6). Com essas duas variáveis, a expressão para L é dada por:

$$L = \frac{\sqrt{\left(y_z^2 + g^2 - 1 + \left(\frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2\right)^2 + 4\left(y_z g - \frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2} + y_z^2 + g^2}{1 + \left(\frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{hr}|}\right)^2} \quad (\text{A28})$$

Onde a constante χ_{hi} é a parte imaginária de χ_h .

Uma outra grandeza importante é a largura à meia altura dos perfis de difração (ou das curvas de refletividade) dada em função do ângulo de Bragg (θ):

$$\Delta\eta = \frac{2C|\chi_h|}{\sin(2\theta)} \quad (\text{A29})$$

As expressões para o fator de extinção (seção anterior e capítulo 2) e para a refletividade, em função de y , valem tanto para o caso de difração normal quanto para o caso de retrodifração (difração à $\pi/2$). Basicamente, como proposto em (Caticha & Caticha-Ellis, 1982), o que muda é só a relação da escala y com a escala angular. Uma consequência disso é que no regime de retrodifração a largura da curva de refletividade, ao invés de ser da ordem

de poucos microradianos, como na maioria dos casos de difração por monocristais, passa a ser de algumas centenas de microradianos. Outra característica principal neste regime de difração é a alta resolução em energia e a alta sensibilidade dos perfis de difração com relação a variações do parâmetro de rede (Caticha & Caticha-Ellis, 1982). A largura do perfil de difração para $\theta_0=\pi/2$, dada por Caticha (Caticha & Caticha-Ellis, 1982) é dada por:

$$\Delta\eta = 2(|\chi_h|)^{\frac{1}{2}} \quad (A30)$$

Outra expressão que não deve deixar de ser mencionada, não só por sua utilização no desenvolvimento do trabalho, mas por sua importância, é a lei de Bragg. A forma completa desta lei com a correção do índice de refração e com a correção para a posição angular do cristal dentro da região de reflexão total é dada conforme Giles (Giles, 1991) por:

$$\lambda = 2d \sin(\theta_0) \left[1 + \frac{\chi_{0r}}{2} - \frac{y_z C |\chi_h|}{2} \right] \quad (A31)$$

A partir de (A31) chega-se a expressão para a resolução em energia para o caso Bragg dada por:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right)^2 = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 + (\cot g(\theta) \Delta\theta_{div})^2 + (-C |\chi_h|)^2 \quad (A32)$$

Uma análise interessante pode ser feita a partir desta equação. No caso de cristal perfeito, o primeiro termo do lado direito pode ser desprezado. Para ângulos próximos à $\pi/2$ o segundo termo também pode ser desprezado. Logo, chega-se à afirmação anteriormente feita que a resolução em energia no regime de retrodifração é muito grande, ou seja, da ordem de χ_h .

A.4 Outras expressões úteis para o caso de difração em ângulos próximos e exatamente à $\pi/2$

A partir de (A32) pode-se chegar à relação entre o ângulo de incidência (θ_0) e $y = -y_z$, dada, para o caso Bragg simétrico, por:

$$\text{sen}(\theta_0) = \frac{\lambda}{2d} + \frac{d}{\lambda} C |\chi_h| y_z - \frac{\chi_{0r} d}{\lambda} \quad (\text{A33})$$

então, utilizando $\eta = \Delta\theta = \theta_0 - \theta$ em A7, com $y = -y_z$, tem-se:

$$\Delta\theta = \theta_0 - \theta = \frac{1}{\text{sen}(2\theta)} (C |\chi_h| y_z - \chi_{0r}) \quad (\text{A34})$$

Para obter a expressão para θ_0 em torno de $\pi/2$, basta utilizar a seguinte relação em (A33):

$$\text{sen} \theta_0 = \cos(\delta\theta_0) \approx 1 - \frac{\delta\theta_0^2}{2} \quad (\text{A35})$$

assim:

$$\delta\theta_0^2 = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{2d} \right) + \frac{2d}{\lambda} (-C |\chi_h| y_z + \chi_{0r}) \quad (\text{A36})$$

ou, de outra forma:

$$\frac{\pi}{2} - \theta_0 = \delta\theta_0 = \pm \sqrt{-2\Sigma + \frac{2d}{\lambda} (-C |\chi_h| y_z + \chi_{0r})} \quad (\text{A37})$$

onde, para o caso em que $2d/\lambda = 1$, (A37) toma a forma:

$$\delta\theta_0 = \pm \sqrt{-C |\chi_h| y_z + \chi_{0r} - 2\Sigma} \quad , \quad \Sigma = \frac{\lambda}{2d} - 1 \quad (\text{A38})$$

O duplo sinal (\pm) significa que existem duas direções no mesmo plano de incidência que satisfazem a condição de difração uma correspondendo à “ $\pi/2 - \theta_0$ ” e outra correspondendo à “ $\pi/2 + \theta_0$ ” (Caticha & Caticha-Ellis, 1982).

A.4.1 Expressão Geral para o parâmetro y

Definindo $\delta\theta_0 = \pi/2 - \theta_0$, para caso Bragg, tem-se:

$$y = -\frac{1}{2|q|^{\frac{1}{2}}C|\chi_h|} \left[q \frac{\lambda^2}{d^2} - \frac{2\lambda q \sin(\theta_0)}{d} + \chi_0(1-q) \right] \quad (\text{A39})$$

Com α e q dados por:

$$\alpha = \frac{\lambda}{d} \left[-2 \sin \theta_0 + \frac{\lambda}{d} \right] \quad ; \quad q = \frac{\sin(\theta_0 + \alpha)}{\sin(\theta_0 + \alpha) - \frac{\lambda}{d} \cos(\alpha)} \quad (\text{A40})$$

O uso das expressões para o caso de difração convencional ou para o caso de difração em ângulos próximos e exatamente a $\pi/2$ não se dá de maneira abrupta. Existe uma expressão geral para o parâmetro y que vale para os dois casos. Esta expressão é a equação (A39) (Giles, 1991).

A.4.2 Largura dos Perfis de Difração (ou curvas de refletividade) para ângulos próximos à $\pi/2$

Define-se a largura do perfil de difração para o caso de difração de raios x em ângulos próximos à $\pi/2$ em três diferentes casos:

Caso I $\Rightarrow \chi_{0r} - 2\Sigma > |\chi_h| \Rightarrow$ Existem duas regiões de “reflexão total”.

$$\Delta\eta_I = (\chi_{0r} - 2\Sigma + |\chi_h|)^{\frac{1}{2}} - (\chi_{0r} - 2\Sigma - |\chi_h|)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A41})$$

Caso II $\Rightarrow -|\chi_h| < \chi_{0r} - 2\Sigma < |\chi_h| \Rightarrow$ Existe somente uma região de “reflexão total”.

$$\Delta\eta_{II} = 2(\chi_{0r} - 2\Sigma + |\chi_h|)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A42})$$

Caso III $\Rightarrow \chi_{0r} - 2\Sigma < -|\chi_h| \Rightarrow$ Não existe região de “reflexão total”, entretanto, ainda existe alguma intensidade difratada.

A.4.3 Lei de Bragg para $\theta_0 \approx \pi/2$

Para o caso em que $\theta_0 \approx \pi/2$, a aproximação $\sin\theta_0 \approx 1 - \delta\theta_0^2/2$ é válida. Logo a expressão geral da Lei de Bragg dada por (A31), torna-se:

$$\lambda = d \left[-\delta\theta_0^2 + 2 + \chi_{0r} - y_z C |\chi_h| \right] \quad (\text{A43})$$

APÊNDICE B

IMAGEM REALÇADA POR DIFRAÇÃO

O nome imagem realçada por difração (IRD ou, DEI de “diffraction enhanced imaging”, em inglês) é dado ao procedimento matemático de se obter imagens por contraste de refração e imagens por contraste de absorção aparente.

Para conseguir extrair das imagens coletadas estes dois tipos de imagem é necessário fazer um tratamento ponto a ponto da imagem (“pixel” a “pixel”) utilizando as seguintes relações (Chapman *et al.*, 1997):

$$I_r = \frac{I_{fd}R_{fe} - I_{fe}R_{fd}}{I_{fe}\left(\frac{dR_{fd}}{d\omega}\right) - I_{fd}\left(\frac{dR_{fe}}{d\omega}\right)} \quad (B1)$$

$$I_{aa} = \frac{I_{fe}\left(\frac{dR_{fd}}{d\omega}\right) - I_{fd}\left(\frac{dR_{fe}}{d\omega}\right)}{R_{fe}\left(\frac{dR_{fd}}{d\omega}\right) - R_{fd}\left(\frac{dR_{fe}}{d\omega}\right)} \quad (B2)$$

onde I_r é a intensidade em cada “pixel” da imagem por contraste de refração e I_{aa} é a intensidade em cada “pixel” da imagem por contraste de absorção aparente. Os parâmetros I_{fd} e I_{fe} são as intensidades, em cada “pixel”, das imagens obtidas no flanco direito e flanco esquerdo, respectivamente. R_{fd} é o valor da intensidade no flanco direito, R_{fe} é o valor da intensidade no flanco esquerdo, normalmente, iguais a 0,5 (posições 3 e 5 na Fig. 25). Finalizando, $dR_{fd}/d\omega$ e $dR_{fe}/d\omega$ são os valores das derivadas do perfil de difração no flanco direito e flanco esquerdo, respectivamente e obtidas, normalmente, nas posições angulares (3) e (5) do perfil de difração da Fig. 25.

APÊNDICE C

TRABALHOS REALIZADOS

C.1 Artigos Publicados

1. ROCHA, H. S., LOPES, R. T., VALIANTE, P., TIRAO G., MAZZARO, I., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., GILES, C. **Diagnosis of thyroid multinodular goiter using diffraction-enhanced imaging.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A - Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Amsterdam, v.548, p.175 - 180, 2005.
2. GILES, C., ADRIANO, C., LUBAMBO, A. F., CUSATIS, C., MAZZARO, I., HÖNNICKE, M. G. **Diamond thermal expansion measurement using transmitted X-ray back-diffraction.** Journal of Synchrotron Radiation. Chester, England, v.12, n.3, p.349 - 353, 2005.
3. ANTUNES, A., HÖNNICKE, M. G., SAFLATE, A. M. V., CUSATIS, C., BARROS, P. S. M., MORELHAO, S. L. **Diffraction Enhanced X-Ray Imaging of Mammals Crystalline Lens.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials and Atoms. Amsterdam, v.238, p.28 - 31, 2005.
4. ROCHA, H. S., LOPES, R. T., PESSOA, L. M., HÖNNICKE, M. G., TIRAO G., CUSATIS, C., MAZZARO, I., GILES, C. **Diffraction-Enhanced Imaging for studying pattern recognition in cranial ontogeny of bats and marsupials.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A - Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Amsterdam, v.548, p.228 - 233, 2005.
5. HÖNNICKE, M. G., KELLERMAN, G., ROCHA, H. S., GILES, C., TIRAO G., MAZZARO, I., LOPES, R. T., CUSATIS, C. **Enhanced contrast radiography with channel-cut crystals at the LNLS.** Review of Scientific Instruments. Melville, NY, v.76, n.9, p.1 - 6, 2005.
6. ANTUNES, A., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., MORELHAO, S. L. **High contrast radiography of normal and cataractous canine lenses.** Journal of Physics - D (Applied Physics). Bristol, v.38, p.A85 - A88, 2005.
7. HÖNNICKE, M. G., FOERSTER, L. A., NAVARRO-SILVA, M. A., MENK, R., RIGON, L., CUSATIS, C. **Preliminary studies of enhanced contrast radiography in anatomy and embryology of insects with Elettra synchrotron light.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A - Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. Amsterdam, v.548, p.207 - 212, 2005.

8. HÖNNICKE, M. G., RIGON, L., MENK, R., CUSATIS, C. **Quantitative and qualitative studies on high contrast x-ray radiography with an asymmetrical crystal set-up at Elettra.** Journal of Synchrotron Radiation. Chester, England, v.12, n.5, p.701 - 706, 2005.
9. HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C. **X-ray diffraction imaging self-detected with a CCD.** Journal of Physics - D (Applied Physics). Bristol, v.38, p.A73 - A77, 2005.
10. HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C. **X-ray Back-diffraction Wavefields Self-imaged with a CCD detector.** Acta Crystallographica A. Chester, v.A61, p. C142 ,2005.
11. HÖNNICKE, M. G., KAKUNO, E. M., CUSATIS, C., MAZZARO, I. **A new method to detect an X-ray diffracted beam at angle exactly equal to 90°.** Journal of Applied Crystallography. Chester, England, v.37, p.451 - 454, 2004.
12. HÖNNICKE, M. G., MAZZARO, I., CUSATIS, C., ETGENS, V. H. **A Versatile X-ray Topographic Camera with Elastic Translation.** Japanese Journal of Applied Physics. Japão, v.43, n.8A, p.5614 - 5616, 2004.
13. GILES, C., HÖNNICKE, M. G., LOPES, R. T., ROCHA, H. S., GONCALVES, O. D., MAZZARO, I., CUSATIS, C. **First experiments on diffraction-enhanced imaging at LNLS.** Journal of Synchrotron Radiation. Chester, England, v.10, n.6, p.421 - 423, 2003.

C.2 Participação em Eventos

1. **XX Congress of the International Union of Crystallography (IUCr 2005).** Florença, Itália, 2005
2. **HERCULES 2005 – Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems.** Grenoble, França, 2005.
3. **XTOP 2004 - 7th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging.** Congress Center Průhonice, Praga, República Tcheca, 2004.
4. **XXVIII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada.** Santos-SP, 2005.
5. **XXVII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada.** Poços de Caldas-MG, 2004.
6. **XXVI Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada.** Caxambu-MG, 2003.
7. **13ª Reunião Anual de Usuários do LNLS.** Campinas-SP, 2003.
8. **XXV Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada.** Caxambu-MG, 2002.

C.3 Trabalhos apresentados em conferências

1. HÖNNICKE, M.G., CUSATIS, C. **X-ray back-diffraction wavefields self-imaged with a CCD detector.** XX Congress of the International Union of Crystallography. Florença, Itália, 2005.
2. HÖNNICKE, M. G., MAZZARO, I., CUSATIS, C., KELLERMAN, G., ROCHA, H. S., LOPES, R. T., TIRAO G., GILES, C. **An enhanced contrast radiography setup based on channel-cut crystals at the LNLS.** XXVIII Encontro nacional de física da matéria condensada. Santos-SP, 2005.
3. HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., FOERSTER, L. A., NAVARRO-SILVA, M. A., RIGON, L., MENK, R. **Enhanced contrast radiography of biological samples with the Elettra synchrotron light.** XXVIII Encontro Nacional de física da matéria condensada Santos-SP, 2005.
4. ANTUNES, A., MORELHAO, S. L., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C. **Diffraction enhanced imaging of ocular tissues.** XXVIII Encontro nacional de física da matéria condensada. Santos-SP, 2005.
5. ANTUNES, A., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., MORELHAO, S. L. **Comparative study of diffraction enhanced x-ray imaging and conventional synchrotron radiography of crystalline lens.** XV reunião anual de usuários do LNLS. Campinas-SP, 2005.
6. HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C. **X-ray diffraction imaging self-detected with a CCD detector applied in multiple imaging radiography.** XTOP 2004: 7th biennial conference on high resolution x-ray diffraction and imaging. Praga, República Tcheca, 2004.
7. HÖNNICKE, M. G., FOERSTER, L. A., NAVARRO-SILVA, M. A., MENK, R., RIGON, L., CUSATIS, C. **Preliminary Studies of Enhanced Contrast Radiography in Anatomy and Embryology of Insects with Elettra Synchrotron Light.** Medical Applications of Synchrotron Radiation – MASR 2004. Trieste, Itália, 2004.
8. HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C. **Hard x-ray microscopy using asymmetric crystals.** XXVII Encontro nacional de física da matéria condensada. Poços de Caldas-MG, 2004.
9. ANTUNES, A., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., MORELHAO, S. L. **Diffraction enhanced x-ray imaging of mammals crystalline lens. 4th conference on synchrotron radiation in materials science.** Grenoble, França, 2004.
10. ANTUNES, A., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., MORELHAO, S. L. **High resolution radiography of normal and cataract canine lens.** XTOP 2004: 7th Biennial conference on high resolution x-ray diffraction and imaging. Praga, República Tcheca, 2004.
11. ROCHA, H. S., LOPES, R. T., VALIANTE, P., TIRAO, G., MAZZARO, I., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., GILES, C. **Diagnóstico de bócio multinodular da tireóide através de imagens realçadas por difração.** Brazilian Congress of Medical Physics

and III Iberian Latin American & Caribbean Congress of Medical Physics. Rio de Janeiro-RJ, 2004.

12. ROCHA, H. S., LOPES, R. T., TIRAO, G., HÖNNICKE, M. G., MAZZARO, I., CUSATIS, C., GILES, C. **Radiografia por contraste de fase In: XXII CONAEND: congresso nacional de ensaios não destrutivos.** São Paulo – SP, 2004.

13. ROCHA, H. S., PESSOA, L. M., HÖNNICKE, M. G., TIRAO, G., CUSATIS, C., MAZZARO, I., ESCARLATE-TAVARES, F., GILES, C., LOPES, R. T.

Pattern recognition in cranial ontogeny of bats and marsupials with x-ray microradiography and phase contrast imaging. 3rd Brazilian Symposium on mathematical and computational biology. Rio de Janeiro-RJ, 2003.

14. ROCHA, H. S., LOPES, R. T., VALIANTE, P., TIRAO, G., MAZZARO, I., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., GILES, C. **Diagnostic of thyroid nodular goiter by diffraction-enhanced image.** Medical applications of synchrotron radiation workshop - MASR 2004. Trieste, Itália, 2004.

15. ROCHA, H. S., LOPES, R. T., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., MAZZARO, I., TIRAO, G., GILES, C. **Pattern recognition in cranial ontogeny of bats and marsupials with x-ray microradiography and diffraction enhanced imaging.** Medical application of synchrotron radiation workshop - MASR 2004. Trieste, Itália, 2004.

16. PESSOA, L. M., ROCHA, H. S., ESCARLATE-TAVARES, F., GILES, C., CUSATIS, C., HÖNNICKE, M. G., TIRAO, G., MAZZARO, I., LOPES, R. T. **Pattern recognition in early cranial ontogeny of the common vampire bat, *Desmodus rotundus*, (é. Geoffroy, 1810) and the lesser bulldog bat *Noctilio albiventris* (Desmarest, 1818) with X-ray microradiography and phase contrast imaging.** 13th International Bat Research Conference, 2004, Mikolajki, Polônia, 2004.

17. ROCHA, H. S., GILES, C., CUSATIS, C., HÖNNICKE, M. G., MAZZARO, I., TIRAO, G., Pessoa, L. M., LOPES, R. T. **Refraction contrast imaging at LNLS.** 14^a Reunião Anual de Usuários do LNLS. Campinas-SP, 2004.

18. HÖNNICKE, M. G., MAZZARO, I., GILES, C., ROCHA, H. S., LOPES, R. T., GONCALVES, O. D., CUSATIS, C. **First results of diffraction enhanced imaging (DEI) at LNLS.** XIII Reunião anual de usuários do LNLS. Campinas, SP, 2003.

19. MANICA, J., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C., MAZZARO, I., COSTA, E. M. **Investigação de defeitos estruturais de GaSb com topografia de raios x.** XXVI Encontro nacional de física da matéria condensada. Caxambu-MG, 2003.

20. ADRIANO, C., GILES, C., LUBAMBO, A. F., MAZZARO, I., HÖNNICKE, M. G., CUSATIS, C. **Thermal expansion from 10K to 300K of synthetic diamond single crystal using X-ray backdiffraction.** XXVI Encontro nacional de física da matéria condensada. Caxambu-MG, 2003.

21. HÖNNICKE, M. G., CARVALHO, C. A., MAZZARO, I., CUSATIS, C. **Imagens radiográficas de alto contraste (radiografia por contraste de fase, RCF) utilizando**

difração em cristais perfeitos. XXV Encontro nacional de física da matéria condensada. Caxambu-MG, 2002.

22. EVSEEV, I., PASCHUK, A., PASCHUK, S., KLOCK, M. ..., SCHELIN, H. R., CUSATIS, C., HÖNNICKE, M. G., MANICA, J., MAZZARO, I., LOPES, R. T. **The prototype of a phase sensitive x-ray tomographic system.** XXV reunião de trabalho sobre física nuclear no Brasil. São Pedro-SP, 2002.

Referências Bibliográficas

Almond, J., Pattison, J. **Human BSE**. Nature 289, 437, 1997.

Ando, M.; Hosoya, S. **Proceedings of the 6th international conference on x-ray optics and microanalysis**. Edited by G. Shinoda *et al.* University of Tokyo Press, Tokyo, 1972.

Ando, M., Sugiyama, H., Maksimenko, A., Pattanasiriwisawa, W., Hyodo, K., Xiaowei, Z. **A new optics for dark-field imaging in x-ray region ‘owl’**. Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 40 (8A), L844, 2001.

Antunes, A., Hönnicke, M.G., Cusatis, C., Morelhão, S.L. **High contrast radiography of normal and cataractous canine lenses**. J. Phys. D: Appl. Phys. 38, A85, 2005a.

Antunes, A., Hönnicke, M.G., Safatle, A.M.V., Cusatis, C., Moraes Barros, P.S., Morelhão, S.L. **Diffraction enhanced imaging of mammals crystalline lens**. Nucl. Instr. Meth. B 238, 28, 2005b.

Authier, A. **Dynamical theory of x-ray diffraction**. Oxford University Press Inc., New York, 2001.

Awaji, M., Suzuki, Y., Takeuchi, A., Takano, H., Kamijo, M., Tamura, S. Yasumoto, M. **X-ray imaging microscopy at 25 keV with Fresnel zone plate optics**. Nucl. Inst. Meth. A 467-468, 845, 2001.

Barron, T.H.K., Collins, J.G., White, G.K. **Thermal expansion of solids at low temperatures.** Adv. in Physics, 29 (4), 609, 1980.

Bearden J.A., Shaw, C.H., Hopkins, J. **Absolute x-ray wavelengths by refraction in quartz.** Phys. Rev. 46, 759, 1934.

Boettinger, W.J., Burdette, H.E., Kuriyama, M. **X-ray magnifier.** Rev. Sci. Inst. 50 (1), 26, 1979.

Bonse, U., Hart, M. **Tailless x-ray single crystal reflection curves obtained by multiple reflection – (Si Ge crystals – E/T).** Appl. Phys. Lett. 7 (9), 238, 1965.

Bonse, U., Hart, M. **Small angle X-ray scattering by spherical particles of Polystyrene and Polyvinyltoluene.** Z. Phys. 189, 151, 1966.

Caticha, A., Caticha-Ellis, S. **Dynamical theory of x-ray diffraction at Bragg angles near $\pi/2$.** Physical Review B 25 (2), 971, 1982.

Chao, W., Harteneck, B.D., Liddle, J.A., Anderson, E.H., Attwood, D.T. **Soft x-ray microscopy at a spatial resolution better than 15 nm.** Nature 435, 1210, 2005.

Chapman, D., Thomlinson, W. Johnston, R.E., Washburn, D., Pisano, E., Bmür, N., Zhong, Z., Menk, R., Arfelli, F., Sayers, D. **Diffraction enhanced x-ray imaging.** Phys. Med. Biol. 42, 2015, 1997.

Cloetens, P., Pateyron-Salomé, M., Buffière, J.Y., Peix, G., Baruchel, J., Peyrin, F., Schlenker, M. **Observation of microstructure and damage in materials by phase sensitive radiography and tomography.** J. Appl. Phys. 81 (9), 5878, 1997.

Cloetens, P., Ludwig, W., Baruchel, J., Van Dyck, D., Van Landuyt J., Guigay, J.P., Schlenker, M. **Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x-rays.** Appl. Phys. Lett. 75 (19), 2912, 1999.

Coan, P, Pagot, E., Fiedler, S., Cloetens, P., Baruchel, J., Bravin, A. **Phase contrast x-ray imaging combining free space propagation and Bragg diffraction.** J. Synchr. Rad. 12 (2), 241, 2005.

Cosslett, V.E., Nixon, W.C. **X-ray shadow microscope.** Nature 168, 24, 1951.

Cusatis, C., Udron, D., Mazzaro, I., Giles, C., Tolentino, H. **X-ray back-diffraction profiles with na Si(111) plate.** Acta Cryst. A 52, 614, 1996

da Cunha, C., Angelucci, M.E.M., Canteras, N.S., Wonnacott, S., Takahashi, R.N. **The lesion of the rat substantia nigra pars compacta dopaminergic neurons as a model for Parkinson's disease memory disabilities.** Cell. and Mol. Neurobiol. 22 (3), 227, 2002.

d'Almeida, T., Gupta, Y.M. **Real-time x-ray diffraction measurements of the phase transition in KCl shocked along [100].** Phys. Rev. Lett. 85 (2), 330, 2000.

d'Almeida, T., Di Michiel, M., Kaiser, M., Buslaps, T., Fanget, A. **Time-resolved x-ray diffraction measurements on CdS shocked along *c* axis.** J. Appl. Phys. 92 (3), 1715, 2002.

Davis, B., Slack, C.M. **Measurement of the refraction of x-rays in a prism by means of the double x-ray spectrometer.** Phys. Rev. 27, 18, 1926.

Davis, T.J., Gao, D., Gureyev, T.E., Stevenson, A.W., Wilkins, S.W. **Phase contrast imaging of weakly absorbing materials using hard x-rays.** Nature, 373, 595, 1995.

DeCamp, M.F., Reis, D.A., Bucksbaum, P.H., Adams, B., Caraher, J.M., Clarke, R., Conover, C.W.S., Dufresne, E.M., Merlin, R., Stoica, V., Wahlstrand, J.K. **Coherent control of pulsed x-ray beams.** Nature, 413, 825, 2001.

del Rio, M.S., Dejus, R.J. **X-ray oriented Programs (XOP 2.1),** 2000.

Denbeaux, G., Anderson, E., Chao, W., Eimüller, T., Johnson, L., Köhler, M., Larabell, C., Legros, M., Fischer, P., Pearson, A., Schütz, G., Yager, D., Attwood, D. **Soft x-ray microscopy to 25nm with applications to biology and magnetic materials.** Nucl. Inst. Meth. A 467-468, 841, 2001.

de Souza, P.E.N. **Efeitos acústicos monitorados com difração de raios x.** Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

de Souza, P.E.N., Cusatis, C., Saul, C.K., Rodrigues A.R..D., de Camargo, P.C. **Thick-mode resonance of a PZT/Si wafer stack investigated by x-ray diffraction in Bragg geometry.** J. Appl. Cryst. 36, 1144, 2003.

Dilmanian, F.A., Zhong, Z., Ren, B., Wu, X.Y., Chapman, L.D., Orion, I., Thomlinso, W.C. **Computed tomography of x-ray index of refraction using the diffraction enhanced imaging method.** Phys. Med. Biol. 45, 933, 2000.

DuMond, J.W.M. **Theory of the use of more than two successive x-ray crystal reflections to obtain increased resolving power.** Phys. Rev. 52, 872, 1937.

Erko, A., Packe, I., Gudat, W., Abrosimov, N., Firsov, A. **A crystal monochromator based on graded SiGe crystals.** Nucl. Instr. Meth. A 467-468, 623, 2001.

Espeso, J.I., Cloetens, P., Baruchel, J., Härtwig, J., Mairs, T., Biasci, J.C., Marot, G., Salomé-Pateyron, M., Schlenker, M. **Conserving the coherence and uniformity of third generation synchrotron radiation beams: the case of ID19, a long beamline at the ESRF.** J. Synchr. Rad. 5 (5), 1243, 1998.

Evseev, I., Paschuk, A., Paschuk, S., Klock, M., Schelin, H.R., Cusatis, C., Hönnicke, M.G., Manica, J., Mazzaro, I., Lopes, R.T. **The prototype of a phase sensitive x-ray tomographic system.** XXV reunião de trabalho sobre física nuclear no Brasil. São Pedro - SP / Brazil 2002.

Fontaine, A., Warburton, W.K. **Determination of anomalous scattering factors in GaAs using x-ray refraction through a prism.** Phys. Rev. B 31 (6), 3599, 1985.

Förster, E., Goetz, K., Zaumseil, P. **Double cristal diffractometry for the characterization of targets for laser fusion experiments.** Krist. Tech. 15 (8): 937, 1980.

Fox, G.W., Carr, P.H. **The effect of piezoelectric oscillation on the intensity of x-ray reflections from quartz.** Phys. Rev. 37, 1622, 1931.

Giles, C. **Difração de Raios x em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 1991.

Giles, C., Yokaichiya, F., Kycia, S.W., Sampaio, L.C., Ardilles-Saraiva, D.C., Franco, M., Neuenschwander, R.T. **High-resolution X-ray diffraction beamline at the LNLS for the study of charge, orbital and magnetic structures.** J. Synchr. Rad. 10 (6), 430, 2003a.

Giles, C., Hönnicke, M.G., Lopes, R.T., Rocha, H., Gonçalves, O.D., Mazzaro, I., Cusatis, C. **First experiments on diffraction-enhanced imaging at LNLS.** J. Synchr. Rad. 10 (6), 421, 2003b.

Giles, C., Adriano, C., Lubambo, A.F., Cusatis, C., Mazzaro, I., Hönnicke, M.G. **Diamond thermal expansion measurement using transmitted x-ray back-diffraction.** J. Synchr. Rad. 12 (3), 349, 2005.

Hahn, T.A. **Thermal expansion of copper from 20 to 800 K – Standard reference material 736.** J. Appl. Phys. 41 (13), 5096, 1970.

Halliday, D., Resnik, R. **Física**, 4^a Edição. LTC editora, Rio de Janeiro, RJ, 1984.

Hart, M. **Characterization of crystal growth defects by x-ray methods**, NATO Advanced study institutes series, series B: edited by Tanner, B.K. & Bowen, D.K., p.484, New York, Plenum, 1980.

Haruna, K., Maeta, H., Ohashi, K., Koike, T. **Thermal expansion coefficient of synthetic diamond single crystal at low temperatures.** Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 31 (8), 2527, 1992.

Hashizume, H., Nakahata, T. **X-ray diffraction profiles for near 180° scattering from mosaic crystals.** Jpn. J. Appl. Phys. 27 (8), 1568, 1988.

Hauch, J.A., Holland, D., Marder, M.P., Swinney, L. **Dynamic fracture in single crystal silicon.** Phys. Rev. Lett. 82 (19), 3823, 1999.

Hauer, A., Burns, S.J. **Observation of an x-ray shuttering mechanism utilizing acoustic interruption of the Borrmann effect.** Appl. Phys. Lett. 27 (10), 524, 1975.

Hock, R., Vogt, T., Kulda, J., Mursic, Z., Fuess, H., Magerl, A. **Neutron backscattering on vibrating silicon crystals – experimental results on the neutron backscattering spectrometer IN10.** Z. Phys. B 90, 143, 1993.

Holý, V.; Hlávka J.; Kubena, J. **On the Correlation of X-Ray Generated Photoconductivity with the X-ray Reflection Curve in Silicon.** Phys. Stat. Sol.(a) 90, K87, 1985.

Hönnicke, M.G. **Autodeteccção da condição de Bragg em detector de raios x e sua aplicação em retrodifração.** Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002a.

Hönnicke, M.G., Carvalho, C.A., Mazzaro, I., Cusatis, C. **Imagens Radiográficas de alto contraste (radiografia por contraste de fase, RCF) utilizando difração em cristais perfeitos.** XXV Encontro Nacional de Física da Materia Condensada (ENFMC). Caxambu-MG / Brazil, 2002b.

Hönnicke, M.G., Kakuno, E.M., Cusatis, C., Mazzaro, I. **A new method for detecting a diffracted x-ray beam at an angle of 90°.** J. Appl Cryst. 37, 451, 2004a.

Hönnicke, M.G., Mazzaro, I., Cusatis, C., Etgens V.H. **A versatile x-ray topographic camera with elastic translation.** Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 43 (8A), 5614, 2004b.

Hönnicke, M.G., Kellerman, G., Rocha, H.S., Giles, C., Tirao, G., Mazzaro, I., Lopes, R.T., Cusatis, C. **Enhanced contrast radiography with channel-cut crystals at the LNLS.** Rev. Sci. Instr. 76, art. nº 093703, 2005a.

Hönnicke, M.G., Rigon, L., Menk, R.-H., Cusatis, C. **Quantitative and qualitative studies on high-contrast x-ray radiography with an asymmetrical crystal setup at Elettra.** J. Synchr. Rad. 12 (5), 701, 2005b.

Hönnicke, M.G., Foerster, L.A., Navarro-Silva, M.A., Menk, R.-H., Rigon, L., Cusatis, C. **Preliminary studies of enhanced contrast radiography in anatomy and embryology of insects with Elettra synchrotron light.** Nucl. Instr. Meth. A 548, 207, 2005c.

Hönnicke, M.G., Cusatis, C. **X-ray diffraction imaging self-detected with a CCD.** J. Phys. D: Appl. Phys. 38, A73, 2005d.

Hönnicke, M.G., Cusatis, C. **X-ray back-diffraction wavefields self-imaged with a CCD detector.** Acta Cryst. A, 61, C142, 2005e.

Hu, M.Y., Sinn, H., Alatas, A., Sturhahn, W., Alp, E.E., Wille, H.-C., Shvy'dko, Yu. V., Sutter, J.P., Bandaru, J., Haller, E.E., Ozhogin, V.I., Rodriguez, S., Colella, R., Kartheuser, E., Villeret, M.A. **Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering.** Phys. Rev. B 67, art. n° 113306, 2003.

Ingal, V. N., Beliaevskaya, E.A. **X-ray plane-wave topography observation of the phase contrast from a non-crystalline object.** J. Phys. D: Appl. Phys. 28, 2314, 1995.

Jach, T.; Novotny, D.; Carver, G.; Geist, J.; Spal, R. D. **An X-ray Monochromator Crystal Which Detects the Bragg Condition.** Nucl. Instr. Meth. A 263, 522-524, 1988.

Jach, T. **The instrumentation of X-ray beam lines with PIN diode detectors.** Nucl. Instr. Meth. A 299, 76-79, 1990.

Johnson, Q., Mitchell, A., Keeler, R.N., Evans, L. **X-ray diffraction during shock-wave compression.** Phys. Rev. Lett. 25 (16), 1099, 1970.

Kadau, K., Germann, T.C., Lomdahl, P.S., Holian, B.L. **Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves.** Science 296, 1681, 2002.

Kobayashi, K., Izumi, K., Kimura, H., Kimura, S., Ibuiki, T., Yokoyama, Y., Tsusaka, Y., Kagoshima, Y., Matsui, J. **X-ray phase-contrast imaging with submicron resolution by using extremely asymmetric Bragg diffractions.** Appl. Phys. Lett. 78 (1), 132, 2001.

Koch, A., Raven. C., Spanne, P., Snigirev, A. **X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens.** J. Opt. Soc. Am. A15 (7), 1940, 1998.

Kohmura, Y., Ishikawa, T., Takano, H., Suzuki, Y. **Shearing x-ray interferometer with na x-ray prism.** J. Appl. Phys. 93 (4), 2283, 2003.

Kroeger, F.R., Swenson, C.A. **Absolute linear thermal-expansion measurements on copper and aluminum from 5 to 320 K.** J. Appl. Phys. 48 (3), 853, 1977.

Legros, M., Jacques, A., George, A. **Fatigue testing of single crystalline silicon.** Mat. Science and Engineering A 309-310, 233, 2001.

Liss, K.-D., Magerl, A., Remhof, A., Hock, R. **Ultrasound-induced gradient crystals observed by high-energy x-rays.** Acta Cryst. A 53, 181, 1997.

Loveridge-Smith, A., Allen, A., Belak, J., Boehly, T., Hauer, A., Holian, B., Kalantar, D., Kyrala, G., Lee, R.W., Lomdahl, P., Meyers, M.A., Paisley, D., Pollaine, S., Remington, B., Swift, D.D., Weber, S., Wark, J.S. **Anomalous elastic response of silicon to uniaxial shock compression on nanosecond time scales.** Phys. Rev. Lett. 86 (11), 2349, 2001.

Lyon, K.G., Salinger, G.L., Swenson, C.A. **Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340 K.** J. Appl. Phys. 48 (3), 865, 1977.

Mimura, H., Matsuyama, S., Yumoto, H., Hara, H., Yamamura, K., Sano, Y., Shibahara, M., End, K., Mori, Y., Nishino, Y., Tamasaku, K., Yabashi, M., Ishikawa, T., Yamauchi, K. **Hard X-ray diffraction-limited nanofocusing with Kirkpatrick-Baez mirrors.** Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 44 (16-19), L539, 2005.

Mitschke, M., Pernot, P., Helfen, L., Scherzer, S., Zwerger, A., Baumbach, T. **‘In situ’ observation of dynamical diffraction by means of Medipix2 sensor crystal fulfilling Bragg condition.** Nucl. Instr. Meth. A 546, 135, 2005.

Munakata, K., Okasaki, A. **Ultra-high-angle double-crystal x-ray diffractometry (UHADOX) for determining a change in the lattice spacing: experiment.** Acta Cryst. A 60, 33, 2004.

Muro, Y., Nakagawa, T., Umeo, K., Itoh, M., Suzuki, T., Takabatake, T. **Divalent state in YbGaGe: magnetic, thermal, transport and structural studies.** J. Phys. Soc. Japan 73 (6), 1450, 2004.

Navasardyan, M.A. **Controllable variation of the intensity of diffracted X-ray beams and double modulation of such beams for transmission and reception of audio information.** J. Appl. Cryst. 34, 763, 2001.

Nosik, V.L., Kovalchuk, M.V. **On the theory of x-ray standing waves in vibrating crystals.** Nucl. Instrum. and Meth. A 405, 480, 1998.

Noyan, I.C., Yan, H. **Dynamical diffraction artifacts in Laue microdiffraction images.** J. Appl. Phys. 98, art. n° 073527, 2005.

Oltulu, O., Zhong, Z., Hasnah, M., Wernick, M.N., Chapman, D. **Extraction of extinction, refraction and absorption properties in diffraction enhanced imaging.** J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 2152, 2003.

Pagot, E., Cloetens, P., Fiedler, S., Bravin, A., Coan, P., Baruchel, J., Härtwig, J., Thomlinson, W. **A method to extract quantitative information in analyzer-based x-ray phase contrast imaging.** Appl. Phys. Lett. 82 (20), 3421, 2003.

Pagot, E., Fiedler, S., Cloetens, P., Bravin, A., Coan, P., Fezzaa, K., Baruchel, J., Härtwig, J. **Quantitative comparison between two phase contrast techniques: diffraction enhanced imaging and phase propagation imaging.** Phys. Med. Biol. 50, 709, 2005.

Pavlov, K.M., Gureyev, T.E., Paganin, D., Nesterets, I.Ya., Morgan, M.J., Lewis, R.A. J. **Linear systems with slowly varying transfer functions and their application to X-ray phase-contrast imaging.** Phys. D: Appl. Phys. 37, 2746, 2004.

Pavone, P., Karch, K., Schütt, O., Windl, W., Strauch, D., Giannozzi, P., Baroni, S. **Ab initio lattice dynamics of diamond.** Phys. Rev. B 48 (5), 3156, 1993.

Pinsker, Z.G. **Dynamical scattering of x-rays in crystals.** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1978.

Podurets, K.M., Somenkov, V.A., Shil'shtein, S.Sh. **Refraction-contrast radiography.** Sov. Phys. Tech. Phys. 34 (8), 654, 1989.

Protopopov, V.V., Sobota, J. **X-ray dark-field refraction-contrast imaging of micro-objects.** Opt. Comm. 213, 267, 2002.

Raven, C., Snigirev, A., Snigireva, I., Spanne, P., Souvorov, A., Kohn, V. **Phase-contrast microtomography with coherent high-energy synchrotron x-rays.** Appl. Phys. Lett. 69 (13), 1826, 1996.

Reeber, R.R., Wang, K. **Thermal expansion, molar volume and specific heat of diamond from 0 to 3000K.** J. of Electronic Materials 25 (1), 63, 1996.

Richardson, B.A., Kino, G.S. **Probing of elastic surface waves in piezoelectric media.** Appl. Phys. Lett. 16 (2), 82, 1969.

Rigon, L., Besch, H-J., Arfelli, F., Menk, R-H., Heitner, G., Plathow-Besch, H. **A new DEI algorithm capable of investigating sub-pixel structures.** J. Phys. D: Appl. Phys. 36, A107, 2003.

Rocha, H.S., Lopes, R.T., Valiante, P.M., Tirao, G., Mazzaro, I., Hönnicke, M.G., Cusatis, C., Giles, C. **Diagnosis of thyroid multinodular goiter using diffraction-enhanced imaging.** Nucl. Instr. Meth. A 548, 175, 2005a.

Rocha, H.S., Lopes, R.T., Pessôa, L.M., Hönnicke, M.G., Tirao, G., Cusatis, C., Mazzaro, I., Giles, C. **Diffraction-enhanced imaging for studying pattern recognition in cranial ontogeny of bats and marsupials.** Nucl. Instr. Meth. A 548, 228, 2005b.

Röntgen, W.C. **On a new kind of rays.** Nature 53, 274, 1896.

Rodrigues, A.R.D; Cusatis, C.; Mazzaro, I. **Construção, Calibração e Exemplos de Aplicações de um Difrator de Duplo Eixo.** Revista de Física Aplicada e Instrumentação 2 (4), 395,1987.

Salvador, J.R., Guo, F., Hogan, T., Kanatzidis, M.G. **Zero thermal expansion in YbGaGe due to a electronic valence transition.** Nature 425, 702, 2003.

Sander, B., Zolotoyabko, E., Komem, Y. **The dynamics of rocking curves in strained Si crystals undergoing ultrasonic excitation.** J. Phys. D: Appl. Phys. 28, A287, 1995.

Sato, T., Ohashi, K., Sudoh, T., Haruna, K., Maeta, H. **Thermal expansion of a high purity synthetic diamond single crystal at low temperatures.** Phys. Rev. B 65 (9), 092102(R), 2002.

Schäfer, P., Köhler, R. **Asymmetric Bragg reflection as x-ray magnifier.** J. Phys. D: Appl. Phys. 36, A113, 2003.

Snigirev, A., Kohn, V., Snigireva, I., Souvorov, A., Lengeler, B. **Focusing high-energy x rays by compound refractive lenses.** Appl. Optics 37 (4), 653, 1998.

Souvorov, A., Drakopoulos, M., Snigireva, I., Snigirev, A. **Asymmetrically cut crystals as optical elements for coherent x-ray beam conditioning.** J. Phys. D.: Appl. Phys. 32, A184, 1999.

Stampanoni, M., Borchert, G., Abela, R., Rüegsegger, P. **Nanotomography based on double asymmetrical Bragg diffraction.** Appl. Phys. Lett. 82 (17), 2922, 2003.

Sumiya, H., Toda, N., Nishibayashi, Y., Satoh, S. **Crystalline perfection of high purity synthetic diamond crystal.** J. Cryst. Growth 178, 485, 1997.

Somogyi, A., Tucoulou, R., Martinez-Criado, G., Homs, A., Cauzid, J., Bleuet, P., Bohic, S., Simionovici, A. **ID22: a multitechnique hard X-ray microprobe beamline at the European Synchrotron Radiation Facility.** J. Synchr. Rad 12 (2), 208, 2005.

Spal, R.D. **Submicrometer resolution hard x-ray holography with the asymmetric Bragg diffraction microscope.** Phys. Rev. Lett. 86 (14), 3044, 2001.

Sutter, J.P.; Alp, E.E.; Hu, M.Y.; Lee, P.L.; Sinn, H.; Sturhahn, W.; Toellner, T.S.; Bortel, G.; Colella, R. **Multiple-beam x-ray diffraction near exact backscattering in silicon.** Physical Review B 63 (9), 094111, 1-12, 2001.

Takiya, T., Sugiyama, H., Zhang, X., Shimada, S., Yamazato, K., Komura, A., Ando M. **New mounting method of diamond monochromator for high brilliance synchrotron radiation.** Rev. Sci. Instrum. 70 (9), 3523, 1999.

Tanabe, J.L., Amend, D., Schuff, N., DiSclafani, V., Ezekiel, F., Norman, D., Fein, G., Weiner, M.W. **Tissue segmentation of the brain in Alzheimer disease.** Am. J. Neurorad. 18, 115, 1997.

Tanner, B.K. **X-ray diffraction topography**. Pergamon Press, 1976.

Tsai, W.L., Hsu, P.C., Hwu, Y., Chen, C.H., Chang, L.W., Je, J.H., Margaritondo, G. **Real time observation of Zn electro-deposition with high-resolution microradiology**. Nucl. Instr. Meth. B 199, 451, 2003a.

Tsai, W.L., Hwu, Y., Chen, C.H., Chang, L.W., Je, J.H., Lin, H.M., Margaritondo, G. **Grain boundary imaging, gallium diffusion and the fracture behavior of Al-Zn Alloy - An in situ study**. Nucl. Instr. Meth. B 199, 457, 2003b.

Vartanyants, I.A., Kovalchuk, M.V. **Theory and applications of x-ray standing waves in real crystals**. Rep. Progress Phys. 64 (9), 1009, 2001.

Wernick, M.N., Wirjadi, O., Chapman, D., Zhong, Z., Galatsanos, N.P., Yang, Y., Brankov, J.G., Oltulu, O., Anastasio, M.A., Muehleman, C. **Multiple-image radiography**. Phys. Med. Biol. 48, 3875, 2003.

Westneat, M.W., Betz, O., Blob, R.W., Fezzaa, K., Cooper, W.J., Lee, W-K. **Tracheal respiration in insects visualized with synchrotron x-ray imaging**. Science 299, 558, 2003.

Whatmore, R.W., Goddard, P.A., Tanner, B.K., Clarck, G.F. **Direct imaging of travelling Rayleigh waves by Stroboscopic x-ray topography**. Nature 299, 44, 1982.

Wilkins, S.W., Gureyev, T.E., Gao, D., Pogany, A., Stevenson, A.W. **Phase contrast imaging using polychromatic hard x-rays.** Nature 384, 335, 1996.

Wille, W.-C., Shvyd'ko, Yu.V., Gerdau, E. Lerche, M., Lucht, M., Rüter, H.D. **Anomalous isotopic effect on the lattice parameter of silicon.** Phys. Rev. Lett. 89 (28), art. n° 285901, 2002.

Xu, C.H., Wang, C.Z., Chan, C.T., Ho, K.M. **Theory of the thermal expansion of Si and diamond.** Phys. Rev. B 43 (6), 5024, 1991.

Yoneyama, A., Momose, A., Seya, E., Hirano, K., Takeda, T., Itai, Y. **Operation of a separated-type x-ray interferometer for phase contrast x-ray imaging.** Rev. Sci. Instr. 70 (12), 4582, 1999.

Zheludeva, S.I.; Kovalchuk, M.V.; Kohn, V.G. **The photoelectric voltage excited by an x-ray standing waves in semiconductors with a p-n junction.** J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 2287, 1984.

Zhong, Z. **Using a prism to reject or select harmonic reflections in an x-ray monochromator.** J. Appl. Cryst. 33, 1082, 2000.

Zolotoyabko, E., Sander, B., Komem, Y. **The ultrasound-induced narrowing effect of rocking curves in strained silicon crystals.** Acta. Cryst. A 50, 253, 1994.

Zolotoyabko, E., Sander, B. **X-ray diffraction profiles in strained crystals undergoing ultrasonic excitation.** The Laue case. Acta Cryst. A 51, 163, 1994.